



**SYNTHÈSES**  
**ET**  
**CATALYSES INDUSTRIELLES**  
**FABRICATIONS MINÉRALES**

**(2<sup>e</sup> ÉDITION)**

## DU MÊME AUTEUR

---

**Métallurgie** — 2 volumes.

**Explosifs, poudres, gaz de combat**

**Acides minéraux.** — 4 fascicules.

**Métalloïdes.** — 5 fascicules.

**Traité de Chimie minérale.** — 6 volumes.

---

**SYNTHESES**  
**ET**  
**CATALYSES INDUSTRIELLES**  
**FABRICATIONS MINÉRALES**

PAR

**PAUL PASCAL**  
PROFESSEUR A LA SORBONNE

(2<sup>e</sup> ÉDITION)

---

**PARIS**  
**LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE HERMANN ET C<sup>e</sup>**  
**6, RUE DE LA SORBONNE, 6**

**1930**

*Tous droits de traduction,  
d'adaptation et de reproduction  
réservés pour tous pays*

---

*Copyright 1930 by Librairie Scientifique Hermann et Cie, Paris.*

---

## PRÉFACE DE LA PREMIÈRE ÉDITION

---

Cet ouvrage est la reproduction presque littérale des leçons professées à l'Université de Lille en 1919, 1920 et 1922 (1), devant les candidats au grade d'Ingénieur-Chimiste, avec l'indication de quelques lectures propres à en illustrer le développement.

On n'a jamais craint d'accumuler les données numériques ou les diagrammes, soit pour permettre la compréhension quantitative des phénomènes, soit pour faciliter les applications directes de la théorie. Autant qu'il lui a été possible, l'auteur a puisé dans sa documentation personnelle, recueillie à l'atelier même, ou au laboratoire.

Les procédés synthétiques et catalytiques constituent le principal des divers chapitres, mais on a eu soin d'y adjoindre parfois certains modes de préparation, ou certaines fabrications dérivées, pour donner une idée d'ensemble des industries correspondantes. Par contre, on ne trouvera développés ici que les points de théorie nécessaires à la compréhension particulière des réactions industrielles considérées.

Nous nous sommes conformé de cette façon à la tradition de l'Institut de Chimie de Lille, dont certains professeurs ont renoncé à regret aux enseignements qui leur auraient été chers, pour voir traiter, complètement et sans doubles emplois, le programme qui conduit à la licence ès sciences et aux diplômes équivalents.

---

(1) Publiées une première fois à Lille, chez Janny (1920)



## PRÉFACE DE LA SECONDE ÉDITION

---

L'ouvrage dont nous présentons la seconde édition n'a pas subi de remaniements très profonds. Nous lui avons conservé son caractère mi-théorique, mi-appliqué, en complétant seulement sur certains points la documentation technique, pour le tenir au courant des progrès industriels. Des anticipations nombreuses avaient en effet été amorcées dans la première édition, beaucoup d'entre elles ont reçu la sanction de la pratique et il nous a suffi de les développer ou de les illustrer par des schémas.

L'ouvrage ainsi complété donne une image assez nette des leçons que nous avons eu l'occasion de professer à Paris, après Lille, il rendra service, espérons-le, à ceux qui veulent rapidement connaître les méthodes modernes de travail dans la grande industrie chimique.

---



## INTRODUCTION

---

Cet ouvrage est la reproduction presque littérale des leçons professées à l'Université de Lille en 1919, 1920 et 1922 (1), devant les candidats au grade d'Ingénieur-Chimiste, avec l'indication de quelques lectures propres à en illustrer le développement.

On n'a jamais craint d'accumuler les données numériques ou les diagrammes, soit pour permettre la compréhension quantitative des phénomènes, soit pour faciliter les applications directes de la théorie. Autant qu'il lui a été possible, l'auteur a puisé dans sa documentation personnelle, recueillie à l'atelier même, ou au laboratoire.

Les procédés synthétiques et catalytiques constituent le principal des divers chapitres, mais on a eu soin d'y adjoindre parfois certains modes de préparation, ou certaines fabrications dérivées, pour donner une idée d'ensemble des industries correspondantes. Par contre, on ne trouvera développés ici que les points de théorie nécessaires à la compréhension particulière des réactions industrielles considérées.

Nous nous sommes conformé de cette façon à la tradition de l'Institut de Chimie de Lille, dont certains professeurs ont renoncé à regret aux enseignements qui leur auraient été chers, pour voir traiter, complètement et sans doubles emplois, le programme qui conduit à la licence ès sciences et aux diplômes équivalents

---

(1) Publiées une première fois à Lille, chez Janny (1920)



## PREMIÈRE PARTIE

# LE PROBLÈME DE L'AZOTE

---

Il y a certains éléments privilégiés dont la consommation en masse est la condition même de la vie moderne. Si le fer, par exemple, sert à forger nos armes pour la lutte économique et pour la défense de notre sol, si le phosphore et le potassium sont nécessaires à la fructification de nos récoltes, ils ne peuvent rien sans l'azote.

L'azote entre en effet en composition dans tous les tissus animaux et végétaux, c'est donc un élément indispensable à la vie, un fertilisant nécessaire et l'un des facteurs de prospérité du temps de paix. Mais c'est également un élément de guerre, par suite de la demande considérable qui en est faite par les poudreries sous forme d'acide nitrique ou d'ammoniaque.

*Nos besoins en azote* — Ainsi l'azote, et l'azote largement dispensé, est l'un des facteurs les plus importants de l'avenir de l'humanité, et il intéresse tout particulièrement les six cent millions de mangeurs de pain, qui tirent peut-être de cette alimentation spéciale la raison de leur prééminence morale et politique.

C'est qu'en effet nous avons mis en valeur à l'heure actuelle la presque totalité des terres susceptibles d'être semées en céréales, mais en en tirant encore un mauvais parti. Si donc nous ne voulons pas que la perpétuité de notre race soit payée au prix de son étiolement ou de sa régression, nous devons songer sérieusement dès maintenant à fournir économiquement à nos terres épuisées la quantité d'engrais artificiel qui relèvera leur production.

L'effort qui a été fait jusqu'ici est tout à fait insuffisant ; il a même été contrarié et faussé par l'ignorance et la défiance des principaux intéressés.

L'engrais artificiel doit apporter au sol les trois éléments fondamentaux : azote, phosphore, potassium, dont l'association assure la bonne assimilation de chacun ; on admet qu'en moyenne, dans un engrais normal, il faut 5 de phosphore pour 3,5 à 4 d'azote. Pour que le cultivateur respecte ces proportions, il doit pouvoir acheter à des prix comparables l'unité de phosphore et d'azote, sinon il est plus ou moins consciemment poussé à équilibrer ses dépenses sur les deux engrais fondamentaux ; il peut même inconsidérément se passer de l'un d'eux comme on l'a trop souvent vu, gaspillant ainsi l'autre fertilisant dont l'assimilation normale n'est plus réalisée.

Nous ne sommes pas en mesure d'assurer cet équilibre. Sans doute la question paraît avantageusement réglée pour le potassium et le phosphore, grâce aux immenses dépôts naturels dont nous disposons en Alsace, en Tunisie et au Maroc, mais, si nous exceptons l'Allemagne, nous ne sommes nulle part en état de manufacturer ou de récupérer à bon compte les cinq ou six kilos d'azote combiné dont chacun des mangeurs de pain aurait besoin chaque année.

A l'heure actuelle, l'équilibre est cependant en voie de rétablissement ; mais l'unité d'azote revient encore à 5 fr. 50 environ dans les nitrates et les produits synthétiques (sauf pour la cyanamide) contre 3 fr. 50 pour l'unité de phosphore. Au taux indiqué plus haut, la dépense pour ces deux éléments serait de 2 francs d'azote contre 1 fr. 50 de phosphore, mais si l'on tient compte de ce que la dilution du phosphore dans ses engrais abaisse en apparence leur prix d'achat, on s'explique la répugnance de nos cultivateurs à mettre dans leurs champs la quantité d'azote dont elles auraient besoin, et qui reste en moyenne au tiers de sa valeur normale.

Pour nous en tenir au cas de l'azote, on a constaté que nos terres privées d'engrais donnaient en moyenne un rendement de 800 kilogrammes de blé à l'hectare, contre 870 kilogrammes en moyenne dans l'état actuel des cultures avec engrais. Le progrès est faible, et le paraît encore plus si l'on songe que l'on a le droit d'escompter un rendement moyen de 2.000 kilogrammes en apportant l'azote convenable, et que certains pays privilégiés connaissent des rendements de 3.300 kilogrammes.

Il est instructif à ce point de vue de comparer la dépense en fertilisants azotés dans les différents pays et les récoltes qu'elle assure. En exprimant les poids en kilos rapportés à l'hectare, on peut dresser le tableau suivant :

Pays	Dépense	Récolte		
		Blé	Seigle	Pommes de terre
Italie méridionale . . . . .	25	900	»	»
Etats-Unis . . . . .	42	970	1 060	6 300
Italie du nord . . . . .	120	1 350	»	»
France . . . . .	125	1 350	1 130	8 700
Allemagne . . . . .	235	2 060	1 820	13 600
Angleterre . . . . .	280	2 230	1 940	14 100
Belgique . . . . .	560	2 460	2 300	20 400

Sans doute, aux fortes doses, l'engrais ne procure pas un gain en rapport avec la dépense correspondante, et les terres de Belgique nous paraissent voisines de la saturation, mais la France est loin de cette limite et si nos paysans consentaient à mettre sur leurs champs 100 kilogrammes de nitrate à l'hectare en plus de leur moyenne actuelle, ils seraient assurés d'une récolte supplémentaire d'au moins :

350	kilogrammes de blé
350	— de seigle
350	— d'avoine
2.600	— de pommes de terre

qui compenserait amplement le sacrifice consenti.

La fabrication synthétique d'engrais azotés et la récupération de l'azote fossile ne présentent pas seulement un intérêt puissant pour le temps de paix. La dépense en azote pendant les périodes de guerre est devenue considérable puisqu'il en faut 0 kg. 3 par kilo de poudre sans fumée ou d'explosif nitré moyen, et même 0 kg. 45 par kilo de mélinite. La question de l'azote, après celle de l'acier et du pain, a donc dominé tous les problèmes chimiques de la dernière guerre, et l'on se fera une idée de son importance en songeant que le programme américain de 1918-1919 prévoyait, pour une armée d'un million de combattants, une dépense annuelle de 250.000 tonnes d'azote nitrique et 60.000 tonnes d'azote ammoniacal. Le combattant peut donc arriver

à consommer à la guerre 50 fois plus d'azote que le citoyen du temps de paix.

Le pays qui se sera fortement armé pour la lutte agricole, en développant sa capacité de production en produits azotés, sera donc également préparé à défendre son sol contre l'envahisseur, même au cours de la guerre la plus dépensière en explosifs.

## BILAN DE NOS RESSOURCES NATURELLES EN AZOTE

L'atmosphère a toujours été la grosse réserve naturelle d'azote, aussi bien dans les périodes géologiques qu'à l'époque actuelle, il y a donc lieu de l'étudier en elle-même avant de passer en revue les dépôts fossiles d'azote auxquels elle a donné lieu.

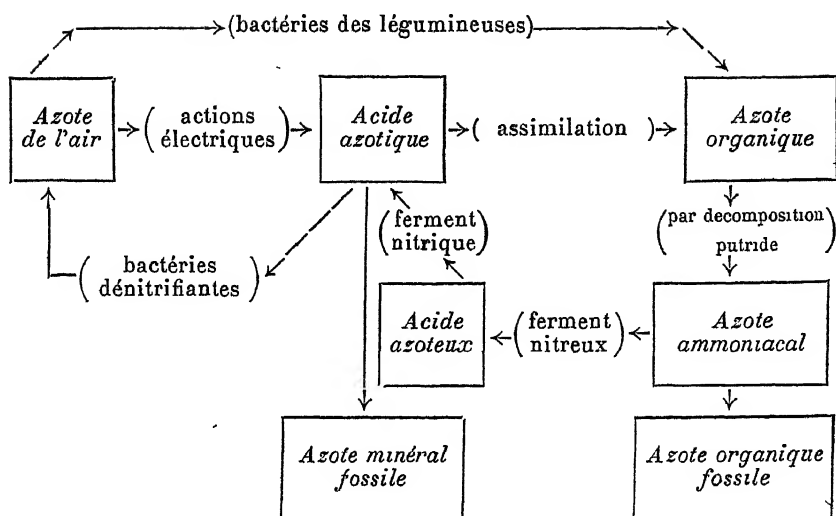
**L'atmosphère.** — La réserve d'azote que contient l'atmosphère peut être évaluée à 75,5 o/o de son poids, soit au total à  $36.10^{11}$  tonnes; elle est d'ailleurs sans cesse renouvelée par le jeu de la vie.

C'est à cette source en effet que viennent puiser, pour en former les produits albuminoïdes de leurs tissus, certaines bactéries vivant dans les nodosités des légumineuses et qui servent ainsi d'intermédiaire entre l'atmosphère et les organismes supérieurs. C'est dans l'air qu'est rejeté l'azote par les bactéries dénitrifiantes qui décomposent l'acide nitrique formé par d'autres ferments au détriment de l'ammoniaque, terme final de la putréfaction des matières albuminoïdes.

Deux à trois millionièmes de l'azote total, soit en gros  $10^{10}$  tonnes sont en circulation dans les êtres vivants, un dixième à peu près de cette quantité est localisé momentanément à la surface du sol sous forme d'excreta ou de dépouilles, mais une portion plus considérable a eu le temps de se fixer dans le sol depuis les époques géologiques, constituant ainsi pour nous une réserve importante d'azote fossile directement utilisable, soit sous la forme organique, soit sous la forme minérale.

Concurremment avec ces actions biologiques, anciennes ou actuelles, les phénomènes électriques de l'atmosphère contribuent à combiner l'azote et l'oxygène en donnant lieu à la production d'acides nitrique et nitreux que les pluies ramènent au sol. On évalue à  $10^9$  tonnes le poids d'azote précipité chaque année à la surface du globe, soit moins de 10 grammes au mètre carré.

On peut alors représenter le cycle de l'azote sur la terre à l'aide du schéma suivant, qui se passe de commentaires.



*L'azote organique fossile.* — Cette forme d'azote combiné est localisée dans la tourbe, le lignite et le charbon.

La tourbe contient à l'état sec 1,5 o/o environ d'azote total, et 1,2 o/o d'azote récupérable par distillation à l'état d'ammoniaque. Il y en a des réserves considérables, particulièrement en Russie et en Finlande, où se trouvent les trois quarts des dépôts européens. Soixante milliards de tonnes d'azote se trouvent ainsi en réserve en Europe, mais cette richesse est encore inutilisable, à cause de la forte teneur en eau de la matière première. Seules, certaines tourbes d'Italie, contenant seulement 50 à 55 o/o d'eau, pourraient donner lieu à une exploitation rémunératrice.

Le charbon et ses variétés constituent au contraire un minerai d'azote beaucoup plus accessible, mais moins abondant, dans lequel on peut admettre les teneurs suivantes :

Anthracite . . . .	0,1 à 0,5 o/o
Charbon gras. . . .	0,5 à 1,5 o/o
Lignite . . . . .	1,0 à 2,0 o/o

La distillation d'un charbon gras fournit en moyenne 2 kg. 75 d'ammoniaque, soit 2 kg. 25 d'azote combiné, sur les 10 qu'il pourrait donner. Par la gazéification à basse température, en présence de vapeur d'eau, on pourrait doubler ce rendement et extraire 50 o/o de l'azote du charbon.

Or on admet une réserve totale de 3. 10<sup>12</sup> tonnes de houille actuellement reconnues (dont 50 o/o en Chine, 20 o/o en Allemagne et en

Autriche), soit  $3.10^{10}$  tonnes d'azote organique fossile, la tourbe étant pour le moment laissée de côté. On ne récupère malheureusement qu'une faible partie de cette richesse naturelle, et à l'heure actuelle, sur les  $12.10^8$  tonnes de houille extraites chaque année, on ne gagne que 450.000 tonnes d'azote sous forme d'ammoniaque; les 9/10 sont gaspillés.

*L'azote minéral fossile.* — Cette dernière source d'azote combinée est fournie par des gisements très localisés de nitrate de sodium, dont la concentration n'est intéressante qu'en certaines régions du Chili. En ne tenant compte que des dépôts à plus de 10-11 o/o, on peut alors tabler sur une réserve de  $2.10^8$  tonnes de nitrate pur, soit  $36.10^6$  tonnes d'azote minéral fossile utilisable.

Malgré la tradition et le souvenir des services récents rendus, ce n'est là qu'une réserve négligeable, quatre mille fois plus faible que la réserve d'azote organique fossile. Si tous les mangeurs de pain du globe devaient s'en contenter et y puiser dans les proportions indiquées plus haut, nous n'en aurions pas pour dix ans.

Au total, on peut dresser le bilan suivant de nos ressources en azote.

Atmosphère . . . .	$3,6.10^{15}$ tonnes, sans cesse renouvelées
Tourbe . . . . .	$90,0.10^9$
Charbon . . . . .	$30,0.10^9$
Déchets de la vie . . . .	$.10^9$
Nitrate . . . . .	$36,0.10^6$

L'industrie et l'agriculture, la première grâce à la facile oxydation de l'ammoniaque par catalyse, la deuxième grâce à l'action oxydante bactérienne, s'accommodent presque aussi bien de l'azote ammoniacal que de l'azote nitrique, et la demande s'accroît sans cesse.

En tonnes d'azote, on a en effet enregistré les consommations annuelles suivantes :

1909. . . . .	552.000
1913. . . . .	830.000
1914. . . . .	860.000 env.
1917. . . . .	1.230.000 —
1918. . . . .	1.300.000 —

Même en exceptant la période de guerre, la consommation double donc en dix ans; et ce que nous avons dit au début montre que l'accroissement de la demande pourra atteindre aux 3 millions de tonnes.

Il y a longtemps que nous récupérons les déchets organiques azotés de l'époque actuelle ; nous savons depuis peu extraire les nitrates solubles et récupérer une partie de l'azote de nos combustibles. Mais il ne faut pas compter nous tirer d'affaire de cette façon.

Nos paysans laisseront toujours perdre une bonne partie de l'engrais naturel fourni par leurs bestiaux, les déchets de la vie, trop disséminés, ne seront jamais utilisables même pour une faible part ; les mines de nitrates, comme on l'a vu, ne seront pas éternelles ; enfin la récupération de l'azote de la houille sera forcément limitée par les possibilités d'écouler tout le coke produit et par l'impossibilité pratique de gazéifier tout le charbon extrait. A ce dernier point de vue d'ailleurs, nombre de pays agricoles ne pourront trouver dans leur sol le charbon qui les fertiliserait et les affranchirait de la tutelle étrangère.

On conçoit donc que se soit imposée l'obligation d'extraire l'azote de l'air sous forme de combinaisons directement utilisables par l'agriculture, ou immédiatement transformables en ammoniac ou en acide nitrique pour les besoins de l'industrie ou de la guerre.

Avant d'étudier en détail cette branche très active de l'industrie chimique actuelle, et les diverses fabrications qui s'y rattachent, nous allons donner une idée synoptique des méthodes actuellement adoptées ou proposées, ainsi que de leur situation respective.

## LES PRODUITS AZOTÉS SYNTHÉTIQUES

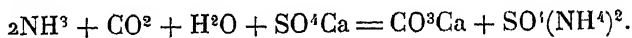
Toutes les méthodes de préparation de produits azotés synthétiques empruntent l'azote à l'atmosphère et le fixent soit à l'état d'ammoniac, soit à l'état d'acide nitrique, soit enfin à l'état de combinaisons facilement transformables en ammoniac.

*La synthèse de l'ammoniac.* — Le procédé, connu sous le nom de Haber, mais étudié pour la première fois au laboratoire par M. H. Le Chatelier, a été mis au point par la Badische avant la guerre et pour la guerre. Développé à Oppau, puis à Leuna, près de Mersebourg, en Saxe, il a permis à l'Allemagne de tenir tête aux forces alliées.

Dans le procédé allemand l'azote et l'hydrogène sont fournis par du gaz pauvre et du gaz à l'eau que l'on débarrasse de l'oxyde de carbone et de l'anhydride carbonique avec le plus grand soin. Le mélange, ajusté à la composition  $N^2 + 3H^2$  est comprimé à 200 kilogrammes et passe plusieurs fois sur un catalyseur formé de fer poreux.

granulé et porté à 600°, l'ammoniac obtenu est dissout dans l'eau.

Le procédé est complété avantageusement par la transformation de l'ammoniaque en sulfate par l'action du gypse et de l'anhydride carbonique précédemment retiré des gaz bruts. Le carbonate d'ammonium formé donne lieu à une double décomposition avec le sulfate de calcium :



Il n'y a plus qu'à évaporer la solution séparée du précipité calcaire.

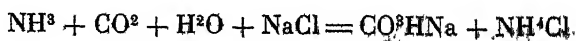
L'azote combiné est ainsi livré à un prix extrêmement bas, sans qu'il soit besoin de passer par la fabrication de l'acide sulfurique, et la dépense d'énergie est assez faible, soit 0,2 cheval-an environ par tonne d'azote fixé. Mais le procédé exige une quantité notable de charbon et l'installation des appareils paraît extrêmement coûteuse, de l'ordre de 1 500 francs à la tonne de production annuelle. C'est donc par centaines de millions qu'il faut compter pour une usine importante.

En Amérique, la General Chemical Co a mis également au point, à la fin de la guerre, un procédé analogue où les gaz, rigoureusement secs, sont envoyés à 100 kilogrammes de pression sur un catalyseur formé de fer activé à l'amidure de sodium. L'ammoniac formé est séparé par liquéfaction à basse température.

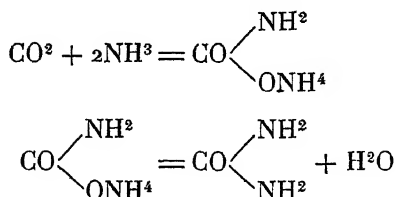
En France enfin, M. Claude achève l'installation de la synthèse de l'ammoniac aux hautes pressions, voisines de 1.000 kilogrammes. Les gaz, dont la pureté n'a plus besoin d'être aussi grande, sont préparés, d'une part par liquéfaction de l'air qui fournit l'azote, d'autre part par liquéfaction du gaz de four à coke, qui fournit l'hydrogène; l'ammoniac formé est encore séparé par liquéfaction. L'appareillage est ici fortement simplifié, l'hydrogène, sous-produit du coke, revient à un prix fort abordable et ces avantages paraissent compenser largement la dépense un peu plus forte d'énergie, fournie d'ailleurs par la combustion de l'oxyde de carbone séparé du gaz de four à coke.

M. Claude pense compléter le procédé en utilisant l'ammoniaque pour réaliser la première phase du procédé Solvay.

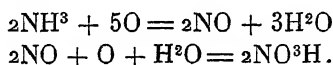
Par réaction en présence de gaz carbonique sur le sel marin, l'ammoniaque donne en effet le bicarbonate de sodium qui se précipite, et du chlorure d'ammonium que l'on sépare de sa solution par refroidissement, les frigories étant fournies par l'évaporation de l'ammoniac liquéfié :



On a enfin cherché à rendre l'azote combiné transportable en passant de l'ammoniac à l'urée par l'intermédiaire du carbamate :



Quelle qu'en soit l'origine, le gaz ammoniac peut d'ailleurs être transformé en acide nitrique par oxydation catalytique sur le platine porté au rouge vif. Il se forme des oxydes d'azote que l'on absorbe par arrosage à l'eau froide en présence d'un excès d'air. Les réactions principales sont les suivantes :



La seule complication de la méthode consiste dans l'énormité des tours destinés à retenir les oxydes d'azote dilués à 10 o/o dans l'excès d'air employé à la combustion. Il y a également une immobilisation dispendieuse de platine, que l'on cherche à remplacer par de l'oxyde de fer activé. Enfin l'acide nitrique produit ne titre jamais plus de 50 o/o.

*La synthèse directe de l'acide nitrique* se réalise par l'oxydation directe de l'azote de l'air à l'aide de l'oxygène ; il faut, pour obtenir un bon rendement, porter le mélange à une température extrêmement élevée, qui permet la réaction, puis refroidir brusquement les oxydes d'azote formés pour les conserver à l'état stable.

Cette suite d'opérations peut être réalisée de deux façons .

1° On souffle de l'air à travers un arc électrique épanoui, soit par un champ magnétique, soit par le courant d'air lui-même, d'où le nom de procédés à l'arc

Au premier procédé correspondent les fours norvégiens de Birke-land et Eyde, ou les fours triphasés de Mosciak ou de Kinburn ; au second procédé se rattachent les fours soufflés allemands de Schönherr ou les fours suisses de Pauling et Guye.

De quelque façon qu'on opère, on n'obtient que des gaz pauvres en oxydes d'azote, contenant à l'origine moins de 2 o/o de NO, au lieu des 10 o/o que fournit l'oxydation de l'ammoniac et l'on doit aller chercher la tonne d'acide nitrique au milieu de 100.000 à 150.000 mètres cubes d'air. De là l'obligation de construire d'énormes tours

d'absorption où les gaz sont méthodiquement lavés à l'eau et d'où l'on ne tire cependant qu'un acide faible, à 20 ou 30 o/o.

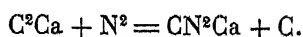
Pour l'agriculture on transforme les liquides en solution de nitrate de calcium qu'on évapore à sec ; pour la guerre ou pour l'industrie, l'acide doit être concentré par distillation avec l'acide sulfurique.

Les procédés à l'arc coûtent environ deux fois plus à installer que le procédé Haber lui-même, à cause des frais d'équipement des chutes d'eau ; ils dépensent une quantité d'énergie considérable, soit environ 8 à 10 cheval-an par tonne d'azote fixé. Par contre, ils ne dépendent pas de charbon, et même, à cause de leur mauvais rendement thermique, d'environ 3 o/o, ils laissent disponible une quantité énorme d'énergie qui, en dehors de l'évaporation des liquides des tours de lavage, trouve assez difficilement son emploi. C'est le procédé des pays pauvres en combustibles, à ressources hydrauliques surabondantes, et dont l'équipement est déjà amorti.

2° On opère l'échauffement et le refroidissement brusques de l'air en le faisant entrer dans la composition de mélanges détonants ou de flammes. Ces procédés, non encore au point, donnent toujours des gaz à faible teneur en oxydes d'azote, de l'ordre de 0,25 à 0,35 o/o de NO. Dans le procédé Hausser, qu'une société presque toute entière française étudiait en Allemagne peu avant la guerre, on récupérait les gaz d'échappement de moteurs à gaz pauvre ; dans le procédé Bender, on devait brûler du gaz à l'eau, des hydrocarbures naturels, etc...

*La synthèse des produits azotés.* — Ces corps facilement décomposables par la vapeur d'eau devaient fournir de l'ammoniaque ; on ne peut retenir pour le moment que la cyanamide calcique, le cyanure de sodium et le nitrure d'aluminium.

La cyanamide calcique est obtenue par chauffage au rouge vif du carbure de calcium dans un courant d'azote (procédé Franck-Caro) ; il y a libération de graphite :



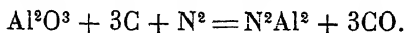
Cette fabrication entraîne un assez grand nombre de traitements mécaniques, et une dépense inévitable de coke pour la préparation du carbure ; mais elle exige au total trois à quatre fois moins d'énergie électrique que le procédé à l'arc, soit environ 2,5 cheval-an par tonne d'azote fixé.

La cyanamide est une source d'ammoniaque. Elle donne lentement :

quand on l'épand sur le sol, plus rapidement en autoclave, de l'ammoniaque et du carbonate de calcium :



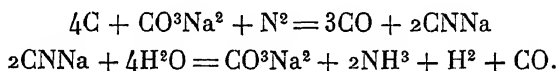
L'azoture d'aluminium est obtenu en chauffant à très haute température un mélange d'alumine et de charbon dans un courant d'azote :



Cette méthode, due à Serpek, n'a pas encore été rendue pratique ; la difficulté est de trouver un four qui résiste aux températures exigées par la réaction. On dépense ici deux fois plus d'énergie que dans la fabrication de la cyanamide mais le procédé serait rendu financièrement possible si on le conjuguant avec la fabrication de l'aluminium. Le nitrure est en effet décomposé par les lessives alcalines avec dégagement d'ammoniaque et formation d'une solution d'aluminate, d'où l'on peut précipiter l'alumine pure .



Enfin, le cyanure de sodium est préparé par le procédé Bucher en fixant l'azote sur un mélange de charbon et de carbonate de sodium contenant du fer comme catalyseur. Le cyanure formé peut être décomposé par la vapeur d'eau avec dégagement d'ammoniaque, mêlée de gaz à l'eau .



Le procédé monté en Amérique à la fin de la guerre paraissait pouvoir concurrencer le procédé de synthèse de l'ammoniaque. Il a dû disparaître à cause de la fatigue des cornues de réaction et de la difficulté rencontrée dans la transformation du cyanure en ammoniaque

## NOTRE CAPACITÉ DE PRODUCTION

Avant la guerre, la dépense en azote paraissait se partager également entre les produits organiques résiduaux employés de tout temps par les paysans et les produits azotés extraits ou manufacturés, tels que nitrate du Chili, sulfate d'ammoniaque et produits synthétiques.

Au cours des dernières années, on s'est adressé de plus en plus à l'azote manufacturé, et la production mondiale, exprimée en milliers de tonnes, a varié comme l'indique le tableau ci-joint.

	1909	1913	1914	1917	1918
Nitrate. . . . .	300	390	430	400	500
Fours à coke. . . . .	220	350	300	440	350
Cyanamide . . . . .	20	50	53	300	265
Fours à arc . . . . .	12	20	10	40	15
Procédé Haber . . . . .	0	8	12	110	109
Autres procédés . . . . .	0	0	?	40	?
	552	818	> 813	1 230	> 1.300

La guerre a réagi fortement sur la production et l'on peut chiffrer ainsi l'effort de chaque pays.

	Etats-Unis	Angleterre	France	Allemagne	Italie
1913 . . . . .	53	97	24	128	20
1917 . . . . .	88	115	53	336	41
Accroissement . . . . .	66 0/0	21 0/0	121 0/0	163 0/0	105 0/0

Dans cette lutte pour l'azote, le point capital est l'effort désespéré de l'Allemagne, bientôt privée de ses stocks de nitrate et coupée par le blocus de toute possibilité de réapprovisionnement. Notre ennemie augmente de 163 0/0 en quatre ans la production d'azote manufacturé et, en particulier, multiplie par vingt la capacité de production du procédé Haber, dont elle avait attendu la mise au point avant de déclancher le cataclysme.

L'effort de la France et de l'Italie a suivi d'assez près, à cause de leur faiblesse en fret, bientôt aggravée par les torpillages ; l'effort de la France est d'autant plus méritoire qu'elle perdait dans la zone dévastée la majeure partie de ses fours à coke.

Par contre les Etats-Unis, plus proches du nitrate, et l'Angleterre, confiante dans sa flotte et d'ailleurs assez pauvre en ressources hydrauliques, n'ont suivi cet effort que de loin, tout en conservant cependant la supériorité relative de leur production.

En dehors de ces constatations globales, il est intéressant de noter les modalités de l'effort de chaque pays, inspiré par ses ressources naturelles, on les retrouvera dans le détail des dépenses ou des fabrications d'azote combiné sous diverses formes, et dont voici un résumé :

*Nitrate de soude (milliers de tonnes d'azote).*

	Etats-Unis	Allemagne	Alliés	Autres pays
1909	46	101	144	7
1913 . .	86	120	166	10
1917 . .	155	0	218	9

*Fours à coke.*

	Etats-Unis	Angle-terre	France	Allemagne	Italie	Autres
1909 .	21	75	12	72	»	32
1913 . .	40	97	17	102	»	87
1917 . .	76	112	23	150	30	71

*Cyanamide*

	Etats-Unis	Scandinaves	France	Allemagne	Italie	Autres
1909 . .	»	»	»	10	»	10
1913 . .	12	»	7	12	12	20
1917 .	12	23	28	120	10	8

*Arc électrique*

	Scandinaves	Alpes	Pyrénées	Autres
1909 .	5	3,5	»	1
1913 . .	16,5	2	2	1

*Procédé Haber.*

	Allemagne
1913 . . . .	8
1917 . . . .	114

On voit donc l'Allemagne, privée de nitrate pendant la guerre, développer avant tout le rendement de ses fours à coke, puis se tourner vers ses ressources hydrauliques et faire rendre le maximum aux

nouvelles usines de cyanamide du Tyrol Pas un instant elle ne songe aux procédés à l'arc et le maximum de son effort se porte sur le procédé Haber qui la sauve momentanément.

Les Etats-Unis, gaspilleurs jusque-là de l'azote de leur charbon, ont généralisé la récupération de l'ammoniaque de leurs fours à coke, au point de la tripler; confiants dans leur ravitaillement en nitrate, ils n'ont pensé que tardivement à développer l'industrie de la cyanamide.

La France, au contraire, riche en chutes d'eau, s'est portée résolument vers ce dernier produit

Le vaincu de la guerre industrielle a donc été le procédé norvégien, resté sensiblement stationnaire, et qui n'a fourni que 2 à 3 o/o de la dépense totale en azote combiné.

L'effort du temps de guerre n'a pas été perdu pour la paix et nous avons actuellement une puissance de production doublée en azote combiné, ainsi qu'il résulte des deux tableaux ci-joints :

*Capacité de production en 1913*  
(en milliers de tonnes d'azote).

Pays	Produits synthétiques				Sulfate d'ammoniaque	Nitrate de soude
	Cyanamide	Arc	Haber	Total		
Empires centraux.	18	»	8	26	102	»
Angleterre. . . . .	»	»	»	»	97	»
Etats-Unis. . . . .	12	»	»	12	41	»
France. . . . .	7	2	»	9	17	»
Italie. . . . .	3	1	»	4	93	»
Suisse. . . . .	2	2,5	»	4,5		»
Scandinaves. . . . .	»	16,5	»	16,5		»
Chili. . . . .	»	»	»	»		390
Autres pays. . . . .	8	»	»	8	350	»
Total. . . . .	50	20	8	80		390

*Capacité actuelle de production*  
(en milliers de tonnes-d'azote)

Pays	Produits synthétiques				Sulfate d'ammoniaque	Nitrate de soude
	Cyana- mide	Arc	NH <sup>3</sup>	Total		
Allemagne . .	80	»	> 1500	> 1580	200	»
Angleterre . .	»	»	75	75	100	»
Canada . . .	10	»	»	10	»	»
Etats-Unis . .	30	»	90	120	110	»
France . . .	25	1	90	116	40	»
Italie . . .	20	1	35	56	10	»
Suisse . .	8	2	5	15	110	»
Scandinaves .	28	30	»	58		»
Chili . . .	»	»	»	»		500
Autres pays . .	44	»	80	150		»
Total . .	245	34	> 1875	> 2180	570	500

Et il semble que, sans souci des possibilités du temps de paix, chaque pays suive une politique de production illimitée en azote !

Ces tableaux permettent un classement très suggestif des divers pays, lorsqu'on rapporte leur productivité à leur population. On constate alors que chaque habitant dispose par an du nombre de kilos d'azote combiné suivant :

Allemagne . . . . .	> 25	kilogrammes
Scandinavie . . . . .	10	
Angleterre . . . . .	3,5	
France . . . . .	3,5	
Suisse . . . . .	2	
Etats-Unis . . . . .	2	
Italie . . . . .	1,5	

au lieu des 5 ou 6 kilogrammes que nous avons réclamés précédemment

Il y a donc encore, pour certains pays, une marge de progrès possible ; mais d'autres, comme l'Allemagne sont proches de la saturation, même quand on tient compte des possibilités d'exportation. En attendant que les pays du Continent africain ou de l'Extrême-Orient fassent appel à la production européenne, le problème de l'azote, consistera bientôt, non pas tant dans son propre développement, que dans la découverte d'un support économique de cet élément.

### BIBLIOGRAPHIE

NORTON. — *Utilisation of atmospheric nitrogen.*

*Report n° 2041 on the fixation and utilization of nitrogen* (Washington-Government Printing Office).

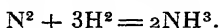
---

## INDUSTRIE DE L'AZOTE AMMONIACAL

Nous laisserons de côté l'étude de la récupération de l'ammoniaque dans les fours à carbonisation, pour nous occuper seulement de la synthèse du gaz ammoniac, puis de la cyanamide, des nitrures et des cyanures d'où l'on peut faire dériver ce composé; nous terminerons par quelques indications sur l'urée.

### I. — SYNTHÈSE DU GAZ AMMONIAC

On savait depuis longtemps que l'azote et l'hydrogène se combinent sous l'action de l'étincelle électrique suivant la réaction :



Mais la concentration était toujours extrêmement faible, car la réaction de formation est limitée par la réaction inverse; d'ailleurs la dépense d'énergie électrique était disproportionnée avec le faible rendement réalisé, et l'emploi de l'arc électrique étudié récemment par MM. Briner et Baerfuss n'a pas augmenté beaucoup l'espoir de trouver là un procédé industriel de synthèse.

La catalyse avait été essayée en 1838 par Kuhlmann mais l'emploi du platine, sous la pression ordinaire, l'avait conduit à un insuccès, et il fallut attendre les indications de M. Le Chatelier pour fixer les conditions du succès.

M. Le Chatelier, le premier, fit remarquer que l'accroissement de pression devait favoriser la combinaison; il essayait, en 1901, de vérifier sur ce point les conséquences de son principe du déplacement de l'équilibre, quand un accident survenu au cours de ses expériences l'en détourna pour un moment.

Quatre ans plus tard, Haber et Le Rossignol <sup>(1)</sup> reprenaient ces essais, en présence de catalyseurs, étudiaient en grand détail l'influence de la pression et de la température sur la combinaison des deux gaz et montraient que la réaction :



était en réalité une réaction d'équilibre.

Si l'on appelle  $p_{H^2}$ ,  $p_{N^2}$ ,  $p_{NH^3}$  les pressions partielles de l'hydrogène, de l'azote et de l'ammoniac en équilibre dans le mélange gazeux, à une température donnée ; si  $P$  est la pression totale, on peut écrire en supposant les gaz parfaits dans les conditions de l'expérience :

$$(1) \quad p_{NH^3}^2 = K \cdot p_{N^2} \cdot p_{H^2}^3$$

$$(2) \quad P = p_{N^2} + p_{H^2} + p_{NH^3}.$$

Imaginons que nous partions d'un volume initial  $V_0$  du mélange stœchiométrique  $N^2 + 3H^2$ , qui réagit partiellement sous la pression constante  $P$ .

Les volumes initiaux d'azote et d'hydrogène sont respectivement  $\frac{V_0}{4}$  et  $\frac{3V_0}{4}$  sous la pression normale. Quand il s'est formé un volume  $v$  de gaz ammoniac, supposé mesuré sous cette même pression normale, aux dépens de  $\frac{v}{2}$  d'azote et  $\frac{3}{2}v$  d'hydrogène, les 3 constituants en présence occupent des volumes qui, sous la pression  $P$ , seraient :

$$V_{N^2} = \frac{V_0}{4} - \frac{1}{2}v = \frac{1}{4}(V_0 - 2v)$$

$$V_{H^2} = \frac{3V_0}{4} - \frac{3}{2}v = \frac{3}{4}(V_0 - 2v)$$

$$V_{NH^3} = v.$$

Le volume total étant devenu :

$$V_{N^2} + V_{H^2} + V_{NH^3}$$

ou :

$$V_0 - v$$

les pressions partielles correspondantes sont, en admettant la même loi de compressibilité pour les 3 gaz et leur mélange :

$$p_{N^2} = \frac{P}{4} \frac{V_0 - 2v}{V_0 - v}$$

$$p_{H^2} = \frac{3P}{4} \frac{V_0 - 2v}{V_0 - v}$$

$$p_{NH^3} = P \frac{v}{V_0 - v}.$$

Transportant ces valeurs dans l'équation d'équilibre (1) et simplifiant, il reste :

$$v^2 = K \frac{27P^2(V_0 - 2v)^4}{256(V_0 - v)^2}$$

ou finalement :

$$(3) \quad v = \frac{\sqrt{27K}}{16} P \frac{(V_0 - 2v)^2}{V_0 - v}.$$

La fraction du mélange initial transformé en ammoniacque est égale à :

$$x = \frac{2v}{V_0}$$

puisque, par contraction, l'ammoniacque formée occupe un volume moitié de celui du mélange qui lui a donné naissance. Transportant cette valeur dans l'égalité (3), on a le rendement par la résolution de l'équation du second degré :

$$\frac{x}{2} = \frac{\sqrt{27K}}{16} \frac{(1-x)^2}{1-\frac{x}{2}} P$$

qui, mise sous cette forme, indique un rendement sensiblement proportionnel à la pression totale du gaz, quand la proportion  $x$  de gaz transformé est petite.

Comme l'on sait,  $K$  est une fonction de la température, décroissante quand la température s'élève, puisque la réaction de formation de l'ammoniacque est exothermique.

Nernst, qui a discuté en détail cet équilibre, part de la relation

$$\frac{d \log K}{dT} = \frac{-Q}{RT^2},$$

exprime  $Q$  en fonction de  $T$  et trouve en intégrant :

$$\log_{10} K_p = \frac{2098}{T} - 2,5088 \log T - 1,006 \cdot 10^{-4} T + 1,86 \cdot 10^{-6} T^2 + 2,1$$

tandis que Maxted préfère la formule pratiquement équivalente :

$$\log_{10} K_p = \frac{2098}{T} - 2,806 \log T - 0,932 \cdot 10^{-4} T + 0,146 \cdot 10^{-6} T^2 + 2,85.$$

Il y correspond d'ailleurs les chaleurs suivantes de formation de l'ammoniacque aux différentes températures (en calories-grammes-molécule) calculées par Tamaru (1) :

$^{\circ}C$	$Q$
659°	13 100
554°	12 900
503°	12 700
466°	12 670

Les valeurs du rendement de transformation, calculés à l'aide des formules précédentes, s'accordent bien avec les déterminations expé-

riméntales suivantes, où l'on donne le pourcentage d'ammoniaque formé, interpolé d'après les chiffres de Haber :

t°C	P = 1 atm.	P = 100 atm.	P = 200 atm.
200°	15,3	80,6	85,8
300	2,18	52,1	62,8
400	0,44	25,1	36,3
500	0,129	10,4	17,6
550	0,077	6,7	11,9
600	0,049	4,47	8,25
700	0,0223	2,14	4,41
800	0,0117	1,15	2,24
900	0,0069	0,68	1,34
1 000	0,0044	0,44	0,87

On retrouve bien, aux faibles concentrations, un coefficient de transformation sensiblement proportionnel à la pression.

Depuis, Larsen <sup>(1)</sup> a étudié jusqu'aux pressions de 1 000 atmosphères l'équilibre de l'ammoniac et trouvé pour la constante l'expression :

$$\log_{10} K_p = \frac{2074,8}{T} - 2,4943 \log T - \gamma T + 1,8564 \cdot 10^{-7} T^2 + \delta$$

où  $\gamma$  et  $\delta$  varient avec la valeur de la pression et prennent les valeurs suivantes :

P	$\gamma$	$\delta$
—	—	—
300 atm.	$1,2560 \cdot 10^{-4}$	2,206
600	1,0856	3,059
1 000	2,6833	4,473

Les pourcentages d'ammoniac formé dans ses expériences, ou calculés aux basses températures par extrapolation, sont donnés dans le tableau suivant :

$t^{\circ}\text{C}$	$P = 100 \text{ atm.}$	$P = 300 \text{ atm.}$	$P = 600 \text{ atm.}$	$P = 1.000 \text{ atm.}$
200°	81,54	89,94	95,37	98,29
300	52,04	70,96	84,21	92,55
400	25,12	47,00	65,20	79,82
500	10,61	26,44	42,15	57,47
550	6,82	19,13	31,63	41,16
600	4,52	13,77	23,10	31,43
700	2,18	7,28	12,60	12,87

Aux températures trop élevées, on gagne peu à relever trop la pression.

Maxted (2) a fait remarquer qu'en extrapolant les valeurs de K observées, on obtenait un minimum pour le rendement, et que par suite la combinaison de l'azote et de l'hydrogène, après avoir décrû, pouvait reprendre aux températures élevées.

On trouve en effet par le calcul :

$T^{\circ} \text{ abs}$	$t^{\circ} \text{ C}$	$K$
1 000°	727°	$5,70 \cdot 10^{-4}$
2 000°	1 727°	0,26
3 000°	2 727°	0,28
4 000°	3 727°	1,50

Ce raisonnement très discutable paraît cependant vérifié par les faits, au moins qualitativement.

En injectant de l'azote dans la flamme d'un chalumeau oxyhydrique (fig. 1) contenant un excès d'hydrogène, et en refroidissant la flamme par immersion dans l'eau, une partie de l'azote se combine à l'hydrogène libre. En ramenant par le calcul à une atmosphère la pression du mélange (azote, hydrogène et ammoniaque)

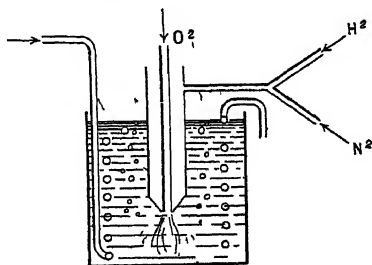


Fig. 1.

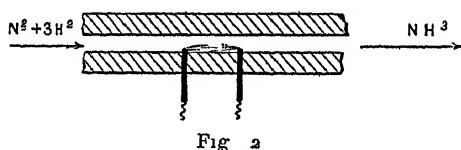
qui ne participe pas à la réaction de combustion ; en calculant la température de la flamme d'après sa composition, on peut obtenir le

rendement de transformation sous cette pression. On trouve ainsi en volumes pour 100 .

$t^{\circ} \text{C}$	$\text{NH}^3 \text{ o/o}$
1 007 <sup>0</sup>	0,0027
1 557 <sup>0</sup>	0,023
1 987 <sup>0</sup>	0,066
2 077 <sup>0</sup>	0,146
2 197 <sup>0</sup>	0,420
2 307 <sup>0</sup>	1,23

valeurs qui se raccordent bien avec les chiffres de Haber.

Enfin, Maxted a retrouvé des résultats analogues en faisant passer le mélange  $\text{N}^2 + 3\text{H}^2$  dans un tube capillaire entre deux points duquel jaillit un flux d'étincelles ou un petit arc continu (fig. 2). La durée du contact ou la continuité du flux d'étincelles, assurée au mieux par l'emploi d'un petit arc, améliorent le rendement. Avec un arc de 0 mm. 5 de long, au contact duquel le gaz reste 0,0041 seconde, on obtient 1,5 o/o d'ammoniaque en volumes dans le gaz sortant.



Ce procédé de formation de l'ammoniac à haute température ne paraît pas avoir d'avenir, à cause du gaspillage d'énergie qu'il entraîne, de l'ordre de celui qui grève si lourdement les procédés norvégiens de synthèse de l'acide nitrique.

*La synthèse catalytique.* — A la température ordinaire, qui serait théoriquement très favorable à un haut rendement en ammoniac, la combinaison directe de l'azote et de l'hydrogène procède avec une lenteur infinie ; aux températures plus élevées où elle est suffisamment rapide, la limite de transformation du mélange gazeux correspond à un rendement négligeable en ammoniac. L'emploi d'un catalyseur permet de rendre la vitesse de transformation suffisante dans la zone des températures relativement basses, favorables à un bon rendement.

Haber, van Oordt et Le Rossignol (1) ont les premiers étudié systématiquement l'effet du platine, de l'osmium, de l'uranium, du fer ou d'alliages divers, pris seuls ou mis sur des supports inertes. L'osmium

et l'uranium, qui donnaient les meilleurs résultats, ont dû être proscrits de la pratique industrielle, le premier à cause de son prix, le second à cause de sa sensibilité à l'humidité des gaz. Ces recherches ont été le point de départ de multiples brevets pris par la Badische ; elles ont été reprises pendant la guerre dans les pays alliés, en particulier par M. Greenwood en Angleterre et par M. Guichard <sup>(3)</sup> et ses collaborateurs en France. Des divers côtés, on paraît s'être arrêté au fer ou au ferromolybdène, mêlé d'un peu d'un oxyde réfractaire qui lui permet de durer plus longtemps ; on l'a parfois activé en le recouvrant d'un peu d'amidure de sodium

Nous nous arrêterons un instant sur les expériences de M. Guichard qui ont été effectuées sous des pressions de 100 atmosphères, et dont voici les résultats principaux :

1° Il a d'abord été vérifié que, pour un catalyseur donné et un débit de gaz constant, le rendement de la catalyse (fonction tout d'abord de la vitesse de transformation) allait en croissant avec la température tant que celle-ci n'était pas trop élevée.

Le catalyseur augmentant simplement la vitesse de réaction sans modifier l'équilibre à une température donnée, il doit exister une température optima pour laquelle le rendement en ammoniac est maximum, puisque celui-ci est nul aux basses températures (par paresse de la réaction) et nul aux hautes températures (par suite de la dissociation de l'ammoniac).

Quand on trace en fonction des températures le rendement de transformation d'un courant

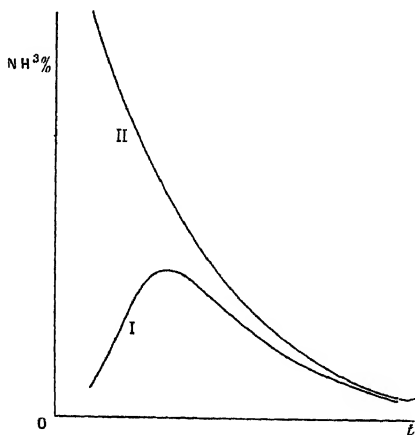


Fig. 3

de gaz donné, on obtient donc une courbe telle que I (fig. 3) toute entière située au-dessous de la courbe représentant en II l'équilibre du mélange : azote-hydrogène-ammoniac sous la pression choisie.

D'une façon générale, plus grande est la concentration maxima en ammoniac fournie par la catalyse, plus faible est la température qui fournit ce rendement optimum. En augmentant la pression, on abaisse donc la température de réaction correspondant au rendement le plus favorable.

2° Pour une température et une pression données, la concentration

d'équilibre  $c$  de l'ammoniac décroît quand la vitesse  $v$  de passage du gaz augmente (fig. 4).

Le rendement horaire de l'appareil, proportionnel au produit  $cv$  de la concentration par la vitesse de passage, augmente au contraire avec cette dernière, mais de plus en plus lentement (fig. 5). La courbe des concentrations se rapproche donc de plus en plus (fig. 4) d'une hyperbole équilatère aux fortes vitesses.

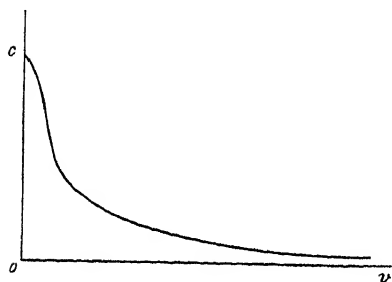


Fig. 4

Résumant tous les résultats précédents, on peut représenter par la figure 6 la manière dont varie le rendement à pression constante, en fonction de la température, pour des vitesses de passage des gaz décroissantes  $v, v', v''$ .

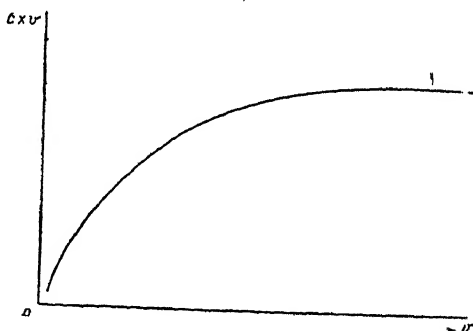


Fig. 5.

Toutes ces courbes à maximum sont naturellement enveloppées par la courbe E représentative de l'équilibre.

3° La nature du catalyseur, son mode de préparation, la nature des matières inertes qui lui sont mélangées, influent de façon très remarquable sur le rendement en ammoniac.

A part l'uranium, malheureusement sensible à l'humidité, mais qui donne sous 100 kilogrammes un rendement de transformation de plus de 80/0 à 520°, les autres métaux sont loin de donner le rendement théorique.

Le nickel, le cobalt, le fer, le molybdène purs ne se présentent pas comme des catalyseurs bien remarquables aux pressions moyennes de

100 atmosphères ; de plus le nickel et le cobalt n'ont qu'une activité éphémère.

Pour des débits de 4 à 5 litres de gaz à l'heure, par centimètre

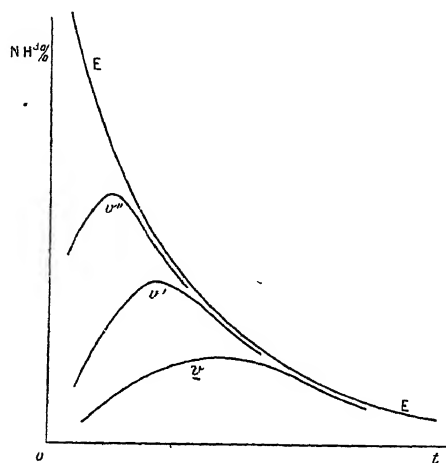


Fig 6

cube de catalyseur, on obtient aux températures optima  $t$  les concentrations suivantes  $c$  en ammoniac dans le gaz.

	$t^{\circ}C$	$c$
Fer . . . . .	$> 800^{\circ}$	0,65 o/o
Nickel . . . . .	600	2,8
Cobalt . . . . .	660	1,8
Molybdène . . . . .	680	1,4

Cependant le fer pur, à cause de son faible prix, et le ferromolybdène, à cause de ses fortes qualités catalysantes, méritent de retenir l'attention.

On peut préparer le fer de deux façons : soit par réduction de l'hydrate ferrique précipité d'un sel, soit par calcination du nitrate, et réduction de l'oxyde résiduaire.

A ce point de vue, le fer obtenu par calcination donnerait de moins bons résultats à basse température et de meilleurs résultats aux températures élevées ; la calcination préalable du catalyseur ayant pour

effet de le fritter et de le rendre moins sensible aux modifications de structure que lui fait subir une surchauffe pendant son fonctionnement. La figure 7 représente les concentrations en ammoniac obtenues par l'emploi des deux espèces de fer à différentes températures (la courbe du fer obtenue par calcination est en pointillé)

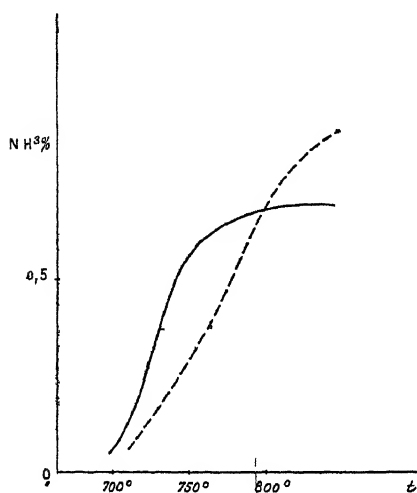


Fig. 7

un catalyseur à 10 o/o d'oxyde réfractaire, ne fait apparaître aucune différence sensible entre l'alumine, la magnésie et la thorine ; le rendement de la catalyse peut atteindre à 760° une concentration de

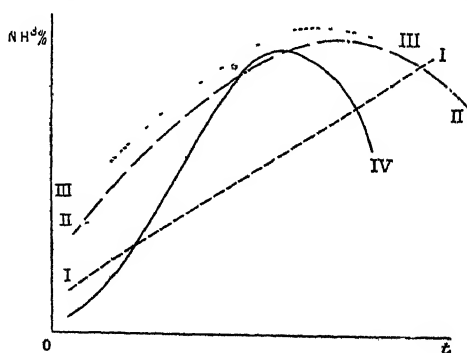


Fig. 8.

0,8 o/o en ammoniac sous 100 kilogrammes. Au contraire, les catalyseurs obtenus par calcination des nitrates mettent en évidence l'influence préservatrice croissante de la magnésie, de l'alumine et de la thorine, en même temps que se déplace la température optimale. La figure 8 résume ces résultats.

		<i>c</i> maximum	<i>t</i> optima
Par calcination	MgO (I) . . . . .	> 0,7 o/o	> 800°
	Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> (II) . . . . .	0,85	790
	ThO <sup>2</sup> (III) . . . . .	0,9	775
Par précipitation · MgO, Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , ThO <sup>2</sup> (IV)		0,8	760

Il est remarquable que le fer et le molybdène, qui sont séparément des catalyseurs modestes aux pressions de 100 atmosphères, soient susceptibles de donner des alliages infiniment plus actifs. Ces alliages sont préparés, soit par évaporation, calcination et réduction d'une solution nitrique de nitrate de fer et de molybdate d'ammonium ; soit par précipitation de molybdate de fer que l'on réduit ensuite. Sous cette dernière forme, ils résistent bien aux surchauffes et donnent des gaz à 3,8 o/o d' $\text{NH}_3$  à 590° ; l'autre catalyseur, préparé par calcination ne donne que 3,0 o/o à 580°.

L'addition d'alumine améliore encore la résistance du métal aux accidents de fabrication.

En marche normale, c'est le taux de 5 à 10 o/o d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  qui paraît fournir les rendements optima avec le fer molybdène obtenu par calcination, savoir :

Taux de $\text{Al}_2\text{O}_3$	<i>c</i> o/o optimum	<i>t</i> optima
0 o/o	3 o/o	580°
5	3,5	560
10	3,5	560
20	3,3	580
30	3,2	580
50	1,9	630

Mais après surchauffe, c'est le mélange à 30 o/o d'alumine qui paraît avoir le moins varié, la température de rendement maximum ayant simplement un peu augmenté. Voici en effet les variations de régime après calcination.

Taux d'alumine	c o/o optimum	$t^{\circ}$ optima
0 o/o	1 o/o	750 <sup>o</sup>
5	2,6	610
10	2,9	620
20	3,2	620
30	3,3	620
50	1,2	700

4° Nous signalerons pour finir l'action défavorable du chlorure de sodium, qui, à la dose de 1/1000<sup>e</sup>, fait tomber la concentration en ammoniac à 2,3 o/o pour le ferromolybdène-alumine, en relevant à 600<sup>o</sup> la température de l'optimum. L'oxygène présent dans les gaz joue un rôle analogue. Enfin et surtout, toute trace d'oxyde de carbone ou d'acide carbonique doit être proscrite.

Remarquons en passant combien peut être sensible un catalyseur aux moindres variables caractéristiques de son passé ou de son fonctionnement actuel. Nous verrons plus tard que dans le cas de la synthèse industrielle de l'ammoniac, l'accroissement de l'influence de certains facteurs du phénomène (la pression par exemple) permet de réduire considérablement les précautions à prendre dans la préparation et l'emploi du catalyseur.

*Remarque sur les hautes pressions.* — Aux pressions élevées qu'exige la synthèse de l'ammoniac, les écarts d'avec la loi de Mariotte, qui sont la règle pour tous les gaz, s'amplifient au point qu'une étude de détail de ces anomalies est nécessaire.

D'une façon générale, les gaz sont infiniment moins compressibles à haute pression que ne le veut la loi de Mariotte, de telle sorte que la masse de gaz comprimée sous un volume donné croît beaucoup moins vite que la pression et ne lui est plus du tout proportionnelle.

Natterer, opérant jusqu'à 2790 atmosphères, Amagat, avec une précision encore plus grande jusqu'à 360 kilogrammes, ont déterminé le premier comment variait la masse spécifique  $\rho$  du gaz avec la pression  $p$ , le second comment le produit  $p\rho$  relatif à l'unité de masse dépendait de  $p$ .

Les deux relations obtenues :

$$\rho = f(p) \qquad p\rho = \varphi(p)$$

peuvent se contrôler et se compléter mutuellement en remarquant que  $\rho = \frac{f}{v}$  et qu'é, par suite .

$$f(p) = \frac{p}{\gamma(p)}$$

Voici par exemple les valeurs observées par Natterer à 16°, exprimées en prenant pour unité la masse spécifique du gaz à la pression ordinaire, ou ce qui revient au même le nombre de litres du gaz à la pression ordinaire qu'il faut prendre pour avoir un litre sous  $p$ .

Hydrogène		Azote	
$p$	$\rho$	$p$	$\rho$
1	1	1	1
28	28	15	15
68	68	75	75
134	128	240	225
274	238	252	235
539	418	444	355
685	498	600	415
958	608	882	495
1.434	758	1 640	605
2 044	908	2 790	705
2 790	1 008	»	»

On voit combien peu se compriment les gaz dès que la pression prend une valeur élevée; les deux fonctions  $\rho = f(p)$  pour l'hydrogène et l'azote sont représentées par la figure 9.

Supposons alors que l'on veuille remplir à 16° un récipient de volume  $V$  avec le mélange stœchiométrique  $N^2 + 3H^2$ .

On sait, d'après Leduc, que le volume occupé par un mélange de gaz est égal à la somme des volumes qu'occuperait chacun d'eux sous la pression finale du mélange.

Soyent  $n$  et  $3n$  le nombre de litres d'azote et d'hydrogène nécessaires, mesurés sous la pression ordinaire.

Comme sous la pression  $P$ , les masses spécifiques deviennent res-

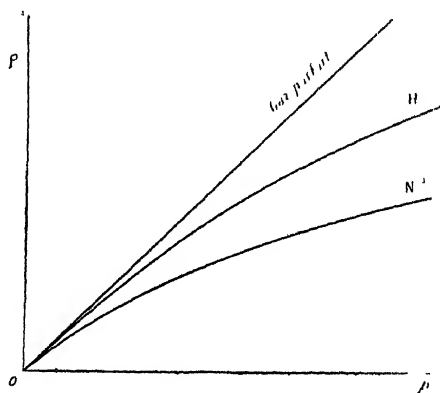


Fig. 9.

pectivement  $f_1(P)$  et  $f_2(P)$ , ces volumes se réduisent, sous cette pression  $P$ , à :

$$\frac{n}{f_1(P)} \quad \text{et} \quad \frac{3n}{f_2(P)}$$

et l'on doit avoir, d'après la loi de Leduc, supposée applicable :

$$\frac{n}{f_1(P)} + \frac{3n}{f_2(P)} = V$$

d'où

$$n = \frac{V}{\frac{1}{f_1(P)} + \frac{3}{f_2(P)}}$$

Aux hyperpressions employées par M. Claude, on a :

$$f_1(P) = 520 \quad f_2(P) = 625$$

d'où finalement

$$n = 149 V \quad \text{et} \quad 3n = 447 V.$$

Si les gaz avaient suivi les lois de Mariotte, il aurait fallu 250 V d'azote et 750 V d'hydrogène ; le poids contenu au total n'est donc que les :

$$\frac{149}{250} = 0,596$$

de ce qu'on serait tenté d'admettre, au moins à la température ordinaire.

Remarquons d'ailleurs que si l'on comprime successivement l'azote et l'hydrogène, la pression qu'aura le premier gaz introduit ne correspondra pas, avant l'addition du second, à la fraction du volume total qu'il occupe à la pression ordinaire.

La courbe de Natterer (fig. 9) montre en effet que le volume d'azote  $n = 149$  V mis dans le réservoir V donne (car  $p_1 = 149$ )  $p_1 = 156$ , qui n'est pas le quart de la pression finale. Si au contraire on introduit d'abord l'hydrogène, à la dose de  $3n$  litres  $= 3 \times 149$  V dans le volume V, on a .

$$p_2 = 3 \times 149 \quad \text{et} \quad p_2 = 600 \text{ atm.},$$

encore inférieur aux trois quarts de la pression finale.

C'est la compression mutuelle des deux gaz dans le réservoir qui fait rattraper la différence entre la pression finale  $P = 1\,000$  et la somme des pressions initiales  $p_1 + p_2 = 756$  atm du remplissage en deux temps.

Comme ce sont les concentrations moléculaires  $c_H$  et  $c_N$  qui interviennent dans le rendement de la catalyse, et qu'elles croissent encore moins vite que  $p_1$  et  $p_2$ , on pourrait croire qu'aux pressions élevées le bénéfice de la réaction ne correspondrait pas à la dépense d'énergie consentie pour la compression. Mais il ne faut pas oublier que dans le tube catalyseur la température est assez élevée pour que les gaz se comportent à peu près comme des gaz parfaits. Les calculs précédents, relatifs à la température ordinaire, ne s'appliquent pas à cette portion du circuit gazeux ; compte tenu de la dilatation, la concentration des gaz, devenus en ce point plus compressibles, correspond à ce qu'on peut attendre de la pression totale atteinte, et le rendement de la catalyse atteint la valeur indiquée dans les tables qui ont été établies en supposant les gaz parfaits.

### LA PRÉPARATION DE L'AZOTE ET DE L'HYDROGÈNE PURS. PROCÉDÉS PAR LIQUEFACTION

Le succès d'un procédé de synthèse du gaz ammoniac tient en grande partie au prix de revient de l'azote et surtout de l'hydrogène. On doit s'adresser directement ou indirectement à l'air pour obtenir l'azote ; mais l'hydrogène peut être fourni, soit par les gaz de four à coke, soit par l'eau qui est attaquée par le fer ou par le coke, ou

encore décomposée par le courant électrique. Enfin, le cracking du méthane du gaz fournit encore un appoint intéressant

*Procédés par liquéfaction des gaz* — L'extraction de l'hydrogène des gaz de four à coke par les procédés Claude ou Linde présente un grand intérêt. On rend en effet au producteur un gaz encore hautement combustible, où dominent le méthane et l'oxyde de carbone, et qui reste utilisable pour le chauffage des fours à coke ou l'alimentation de moteurs à explosion ; on obtient d'autre part un gaz presque débarrassé d'oxyde de carbone et peut utiliser l'éthylène à la synthèse de l'alcool

Les gaz du four à coke ont une composition voisine des moyennes suivantes .

	H <sup>2</sup>	N <sup>2</sup>	CH <sup>4</sup>	CO	CO <sup>2</sup> + 5H <sup>2</sup>	C <sup>2</sup> H <sup>4</sup>	O <sup>2</sup>
en volumes	54,5	8,4	25,9	6,1	3,2	1,4	0,5

Dans le procédé Claude, les gaz sont débarrassés de l'anhydride carbonique par dosage à l'eau, des vapeurs de benzol par lavage aux huiles lourdes de goudron, sous 20-25 atmosphères de pression ; la soude caustique achève de les purifier et de les sécher

Ils arrivent alors épurés à la base B de l'appareil liquéfacteur, dans un faisceau tubulaire T, entouré d'un bain de méthane et d'oxyde de carbone liquides bouillant sous la pression atmosphérique, pour se dégager par l'ouverture c (fig. 10)

Les constituants les moins volatils, liquéfiés dans le gaz comprimé au contact du faisceau refroidi, retombent en pluie, lavant méthodiquement le gaz neuf qui arrive, ils s'accumulent à la base de la colonne en L et sont refoulés de façon continue, par l'excès de pression, vers le bain distillant sous la pression normale, grâce à un tube / muni d'un robinet de réglage.

La moitié supérieure du faisceau tubulaire est placée dans un compartiment distinct H et communique par le haut avec un moteur calorifugé M, dont le piston subit l'action du gaz froid, et qui fait tourner une génératrice débitant sur une résistance ou sur un circuit d'éclairage.

Cette détente *avec travail*, caractéristique des procédés Claude, provoque un abaissement notable de la température des gaz, qui sortent détendus à — 205° ou — 210°. Ils circulent alors autour de la partie supérieure du faisceau tubulaire et refroidissent l'hydrogène brut qui monte, en lui enlevant par condensation la presque totalité de l'oxyde de carbone. Celui-ci retombe au réservoir inférieur L, l'hydrogène purifié sort par la tubulure S.

Une particularité intéressante du procédé consiste dans le graissage du moteur à l'aide de l'azote liquide, qui retient par dissolution une quantité importante de l'oxyde de carbone.

Naturellement, les gaz froids, à la sortie de l'appareil, sont utilisés à refroidir méthodiquement les gaz bruts qu'il s'agit de séparer ; les conduits d'échappement sont donc branchés sur des faisceaux multitubulaires autour desquels circulent les gaz venant du gazogène ou du four à coke

Seul des autres constituants liquéfiables, l'azote se partage entre l'hydrogène extrait et les impuretés liquéfiées. Dans le cas des gaz de four à coke, le plus intéressant au point de vue pratique, on récupère 55 à 60 o/o du volume initial sous forme d'un mélange d'azote et d'hydrogène qui titre en moyenne

	H <sup>2</sup>	N <sup>2</sup>	CO
en volumes	93,5	5,6	0,9

Il faut donc un appoint d'azote pour atteindre la composition théorique (H<sup>2</sup> . 75, N<sup>2</sup> 75) et M. Claude le prépare éventuellement aux dépens de l'air en brûlant 15 o/o du gaz obtenu dans une sorte de grand bec Bunsen, branché sur l'aspiration des hypercompresseurs.

Le gaz résiduaire, renvoyé aux brûleurs des fours à coke, titre

	CH <sup>4</sup>	N <sup>2</sup>	CO	H <sup>2</sup>	C <sup>2</sup> H <sup>4</sup>	O <sup>2</sup>
en volumes	62,9	12,0	13,9	7,0	3,0	1,2

ce qui correspond à la séparation totale de CO<sup>2</sup>, C<sup>2</sup>H<sup>4</sup>, CH<sup>4</sup> et O<sup>2</sup>, à 90 o/o de l'oxyde de carbone, avec utilisation de 80 o/o de l'hydrogène et de 85 o/o de l'azote contenus dans le mélange initial.

Enfin, en prélevant les liquides à un niveau convenable, on peut

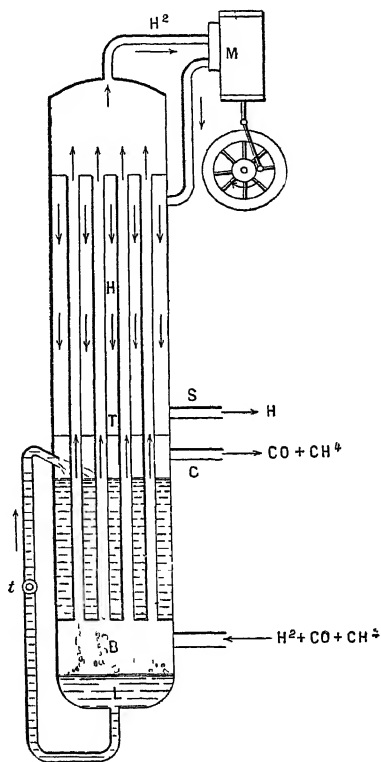


Fig 10

obtenir un gaz à 25 o/o au moins d'éthylène qui se prête facilement à la synthèse de l'alcool.

La préparation de l'azote par liquéfaction de l'air est rendue plus difficile par la solubilité mutuelle très nette de l'oxygène et de l'azote et le voisinage plus marqué de leurs points d'ébullition. La figure 11 résume les valeurs de la concentration de l'azote dans les phases gazeuse et liquide, que donne le tableau ci-joint relatif à l'équilibre sous la pression normale.

Température	Phase liquide	Phase gazeuse
— 195°5	100 o/o	100 o/o
— 194°5	80	96
— 192°5	60	84
— 190°	40	70
— 186°	20	44
— 182°	0	0

On voit bien sur ces chiffres l'influence de la plus grande volatilité de l'azote.

Dans les appareils du type Claude, l'air comprimé, desséché et décarbonaté sur la soude caustique, est préalablement refroidi par un échangeur et détendu dans un moteur de 40 à 4 kilogrammes.

Il arrive alors à la température de — 170° à la base de l'appareil liquéfacteur, dans un réservoir annulaire (R (fig. 12) où il abandonne un liquide riche en oxygène (environ 47 o/o) pour remonter à travers un faisceau tubulaire plongé dans deux bains différents de gaz liquéfié qui constitue le premier et le deuxième vaporisateur 1 et 2, pour enfin venir ache-

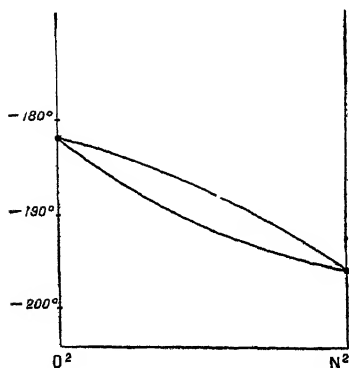


Fig 11

ver de se liquéfier en P, sous forme de liquide « pauvre » (en oxygène).

Le bain liquide inférieur reçoit par un trop plein *t* l'excès du bain supérieur ; par évaporation sous la pression normale il fournit de l'oxygène à 98 o/o qui sort par l'orifice O. Le froid produit par cette évaporation provoque la condensation de liquide riche dans le gaz initial détendu qui arrive en R.

Le bain liquide supérieur, beaucoup plus profond reçoit les liqui-

des riches en oxygène qui s'écoulent d'une colonne à plateaux terminant l'appareil vers le haut, et qui lui arrivent par un long tube plongeur *p*. Le passage des gaz par le faisceau tubulaire vaporise l'azote qui est plus volatil et le liquide s'enrichit ainsi en oxygène au fur et à mesure qu'il se dirige vers le trop-plein alimentant le deuxième vaporisateur à oxygène pur. La température *y* est d'environ  $-180^{\circ}$ .

L'azote vaporisé dans ce premier vaporisateur traverse, mêlé d'oxygène, la colonne à plateaux. Il y est lavé méthodiquement par les liquides pauvre et riche de la base de la colonne, remontés par la pression, le premier au haut de la colonne, le second un quart de longueur au-dessous. Dans ces conditions, la colonne ne laisse sortir à son sommet que de l'azote pur.

Les gaz qui s'échappent vers  $-180^{\circ}$  sont utilisés pour refroidir l'air comprimé avant son arrivée dans le détendeur, où ils sont ainsi admis vers  $-100^{\circ}$ ; mais l'azote plus froid que l'oxygène serait capable de liquéfier l'air en partie et de gêner la marche du moteur. On l'utilise donc à liquéfier directement une petite fraction de l'air initial et le liquide séparé est envoyé dans le réservoir *R* à liquide « riche ». L'azote légèrement réchauffé par ce processus peut être employé, concurremment avec l'oxygène, à refroidir l'air destiné au détendeur, auquel il prend sa chaleur grâce au jeu d'un échangeur multitubulaire.

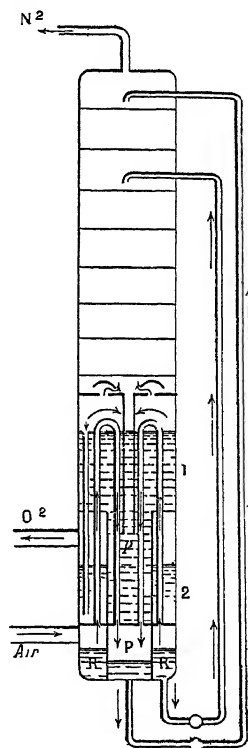


Fig 12

### LA PRÉPARATION DE L'HYDROGÈNE PUR PAR VOIE ÉLECTROLYTIQUE

Nous serons plus bref sur la préparation de l'hydrogène par électrolyse de l'eau rendue conductrice par un alcali ou un acide, opération qui sera décrite ailleurs.

On estime que la dépense d'énergie électrique varie de 4,6 à 6,85 kilowatt-heure au mètre cube d'hydrogène, le minimum étant atteint par les grosses unités qui dépensent par cellule 300 à 600 ampères sous 2 à 2,4 volts. Cela correspond pour une tonne d'am-

moniac synthétique, exigeant environ 200 mètres cubes d'hydrogène, à une dépense d'énergie de 13600 kilowatt-heure environ.

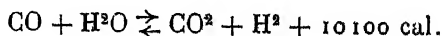
Lorsque l'on dispose d'une installation amortie, donnant le kilowatt-heure à moins de 0 fr. 015, la préparation de l'hydrogène par voie électrolytique peut être avantageuse pour la préparation synthétique de l'ammoniac, car on réduit les frais de transformation de toutes les dépenses afférentes à la purification et on peut parfois tirer parti de l'oxygène formé simultanément. Mais ces conditions favorables sont actuellement rarement réalisées; elles ne peuvent être rencontrées dans une installation récente, équipée forcément à grands frais et l'on ne peut guère citer que de rares compagnies norvégiennes qui puissent songer à faire en grand la synthèse de l'ammoniac à partir de l'hydrogène électrolytique (usines d'Odda, usines de la Tysse).

### LA PRÉPARATION DE L'AZOTE ET DE L'HYDROGÈNE PURS. PROCÉDÉS PUREMENT CHIMIQUES

Par opposition aux procédés Claude, les Allemands obtiennent l'azote et l'hydrogène en partant d'un mélange de gaz pauvre ou gaz à l'air ( $N^2$ , CO,  $CO^2$ ) avec du gaz à l'eau ( $H^2$ , CO,  $N^2$ ,  $CH^4$ ), contenant un excès d'hydrogène par rapport à l'azote. L'appoint d'azote nécessaire est fourni éventuellement par un appareil à liquéfier l'air.

On doit enlever les composés oxycarbonés jusqu'à concurrence de 1/2000<sup>e</sup> au plus, mais le méthane n'est pas gênant, même à la dose de 6 o/o. Après avoir songé à enlever l'oxyde de carbone par liquéfaction, la Badische a purifié ses gaz bruts de la façon suivante :

1<sup>o</sup> Les gaz, lavés et mélangés à de la vapeur d'eau en excès, subissent un traitement catalytique qui transforme l'oxyde de carbone en anhydride carbonique, aux dépens de la vapeur d'eau, avec libération d'hydrogène, suivant la réaction équilibrée :



légèrement exothermique.

2<sup>o</sup> Les gaz ainsi oxydés sont comprimés aux environs de 25 kilogrammes, puis lavés à l'eau qui retient la majeure partie de l'anhydride carbonique et les dernières traces de dérivés sulfurés.

3<sup>o</sup> Après une nouvelle compression à 200 kilogrammes, l'oxyde de carbone et l'anhydride carbonique restants sont retenus par une solution ammoniacale de formiate cuivreux.

Les gaz sortants ne contiennent plus guère comme impuretés qu'un peu d'argon et de méthane.

Nous allons étudier successivement le mécanisme des différents stades de la purification.

*Oxydation de l'oxyde de carbone.* — Disons tout d'abord que les gaz des gazogènes ont les compositions moyennes suivantes, en volumes :

	Gaz à l'eau	Gaz à l'air
Hydrogène . . . . .	51 o/o	»
Oxyde de carbone . . . .	41	30
Anhydride carbonique . .	4	3
Azote . . . . .	4	67

En prenant deux volumes de gaz à l'eau et un volume de gaz à l'air, on obtient le mélange moyen :

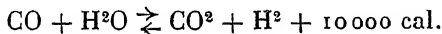
Hydrogène . . . . .	34
Oxyde de carbone . . . .	37
Anhydride carbonique. . .	4
Azote . . . . .	25

Si tout l'oxyde de carbone était transformé en anhydride carbonique et hydrogène, on aurait après son oxydation :

Hydrogène . . . . .	$34 + 37 = 71$
Anhydride carbonique. . .	$4 + 37 = 41$
Azote. . . . .	25

Etant donnée la facilité avec laquelle l'hydrogène passe par les moindres fuites, on emploie un peu plus de deux volumes de gaz à l'eau pour un volume de gaz à l'air.

La réaction :



ayant lieu sans modification de volume, n'est pas influencée par la pression totale du mélange ; il n'y a donc pas intérêt à la faire après compression des gaz. Comme elle est exothermique dans le sens de l'oxydation de CO, ce dernier disparaîtra d'autant mieux que la température sera plus basse.

En appelant  $p_{\text{CO}}$ ,  $p_{\text{CO}_2}$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $p_{\text{H}_2}$  les pressions partielles des constituants du mélange, les conditions d'équilibre seront définies par la relation :

$$p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2} = K \cdot p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}$$

avec la relation :

$$\frac{d}{dT} \ln K = -\frac{Q}{RT^2}.$$

Connaissant la valeur de  $Q$  en fonction de  $T$ , Haber en a déduit, en logarithmes vulgaires, les pressions étant mesurées en atmosphères :

$$\log K = \frac{2170}{T} - 0,979 \log T + 1,082 \cdot 10^{-3}T - 0,1734 \cdot 10^{-6}T^2 + 0,0286.$$

Abegg a donné l'expression équivalente :

$$\log K = \frac{2232}{T} + 0,0836 \log T + 0,00022T + 2,508.$$

On tire de là les valeurs suivantes de  $K$  :

$^{\circ}\text{C}$	$K$
227°	169
327°	32,3
427°	10,8
527°	4,53
627°	2,72
727°	1,48
1227°	0,382
1727°	0,225

Ces chiffres s'accordent parfaitement avec les expériences faites entre 786° et 1086° C. en prenant le platine comme catalyseur.

Reprenons alors notre gaz restant, mélangeons-le à  $n$  fois son volume de vapeur d'eau et calculons la proportion  $y$  d'oxyde de carbone restant.

$37 - y$  d'oxyde de carbone auront disparu, avec autant de vapeur d'eau, dont il ne restera plus que  $100n - (37 - y)$ . Par contre seront apparus  $37 - y$  volumes d'anhydride carbonique et d'hydrogène.

Les volumes de chacun des constituants seront donc finalement :

H . . .	$34 + 37 - y = 71 - y$
CO . . .	$y$
CO <sup>2</sup> . . .	$4 + 37 - y = 41 - y$
H <sup>2</sup> O . . .	$100n - 37 + y$

Comme le volume total n'a pas changé, on a, en passant aux pressions partielles :

$$(41 - y)(71 - y) = Ky(100n - 37 + y).$$

Pour chaque valeur de la température, cette équation donne la proportion d'oxyde de carbone restant, en fonction de la proportion d'eau

ajoutée. Les courbes qui représentent  $y$  en fonction de  $n$  sont des hyperboles asymptotes à l'axe des  $n$ ; elles s'élèvent au-dessus de cet axe au fur et à mesure que  $K$  décroît, c'est-à-dire que la température de l'équilibre s'élève.

Lorsque la teneur en oxyde de carbone est devenue négligeable, la résolution de l'équation du 2<sup>e</sup> degré en  $y$  peut être remplacée par celle de l'équation simplifiée.

$$41 \times 71 = Ky \cdot 100n$$

d'où  $y = \frac{29,11}{Kn - 0,37}$  en raison inverse de la proportion de vapeur d'eau ajoutée.

Calculons cette valeur pour deux températures, soit :

$$427^{\circ} (K = 10,8) \quad \text{et} \quad 527^{\circ} (K = 4,53);$$

on a :

	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
$t = 427^{\circ} \quad . \quad . \quad . \quad .$	2,8	1,37	0,91	0,67
$t = 527^{\circ} \quad . \quad . \quad . \quad .$	7,0	3,35	2,20	1,64

En pratique c'est aux environs de 500° qu'on travaille avec addition de 2 à 3 volumes de vapeur d'eau. La teneur en oxyde de carbone résiduaire est d'environ 2 o/o.

Pour accélérer la réaction, on emploie un catalyseur à base d'oxyde ferrique; en Angleterre on a préconisé la composition suivante :

Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . . . .	30,00 o/o
Cr <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . . . .	1,25
Kieselguhr . .	68,75

Les gaz oxydés sont traités méthodiquement par l'eau, sous pression de 25 atmosphères pour en retirer l'anhydride carbonique. Comme il y a 30 o/o en volume de ce corps dans le volume gazeux, la pression partielle en est de 7,5 atmosphères, au moment où l'eau saturée quitte l'appareil de lavage.

Or l'eau dissout par unité de volume les volumes suivants d'anhydride carbonique :

t° C	CO <sup>2</sup> sous 1 atm	CO <sup>2</sup> sous 7,5 atm.
0°	1,71	12,8
10°	1,19	9,0
20°	0,88	6,6

Il faudra donc au minimum 150 litres d'eau pour extraire 1 mètre cube de gaz carbonique sous pression, à la température de 20°.

A ce moment, le gaz possède en moyenne la composition suivante :

N <sup>2</sup> . .	24,00 — 25,0	0/0	
H <sup>2</sup> . .	72,00 — 75,0	»	
CO . .	1,50 — 2,5	»	
CO <sup>2</sup> . .	0,75 — 1,5	»	en volumes

Il est alors comprimé à 200 atmosphères et traité par une solution d'un sel cuivreux.

On sait que les sels cuivreux en solution ammoniacale absorbent l'oxyde de carbone pour donner des composés définis : on doit s'adresser de préférence aux sels d'acides faibles, pour réduire au minimum l'attaque avec dépôt de cuivre des appareils de lavage, construits nécessairement en fer. On a préconisé dans ce but les carbonates et mieux les formiates plus stables à chaud.

L'étude du mécanisme de cette absorption a été faite par MM Hainsworth et Titus, qui ont montré l'influence de la température et de la pression sur la formation d'un complexe  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{CO}$  en équilibre dans le liquide ammoniacal avec ses produits de dissociation partielle  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2$  et  $\text{Cu}$ .

Aux températures assez basses, l'influence de la pression est faible, tandis qu'aux températures plus hautes, la dissociation du dérivé cuivreux oxycarboné ne peut être combattue que par l'augmentation de pression de l'oxyde de carbone au-dessus du liquide. Le gaz à purifier étant à 200 kilogrammes et contenant en moyenne 2 0/0 de CO, la pression partielle de celui-ci est de 4 atmosphères au moment où il est en contact avec le liquide saturé qui sort de l'appareil de lavage méthodique.

On a trouvé qu'une solution titrant au litre :

Cu bivalent . . .	2,2 gr.
Cu monovalent . .	45,7
NH <sup>3</sup> . . . . .	116,0
CO <sup>2</sup> . . . . .	61,1

absorbait les volumes suivants de CO (ramenés à la pression de 760 mm.) (fig. 13).

$p$ m/m	Températures				
	1°	11°	40°	50°	60°
250	14,8 litres	13,3 litres	» litres	» litres	» litres
500	16,0	14,6	6,6	4,2	»
760	16,4	15,3	8,6	5,8	3,5
1 500	16,7	16,1	11,3	8,5	6,0
2 300	16,8	16,3	13,0	10,1	»

Aux températures élevées un peu d'oxyde de carbone se transforme en anhydride carbonique avec réduction des sels cuivriques, puis même avec dépôt lent de cuivre métallique

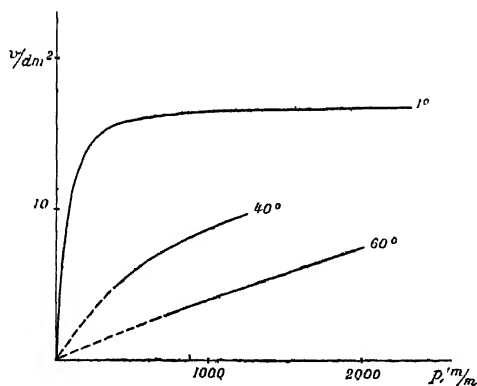


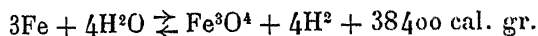
Fig. 13.

On peut d'ailleurs régénérer la liqueur cuivreuse initiale en la chauffant de façon à dissocier les complexes oxycarbonés. Il suffit d'une température de 65° et d'une légère dépression d'une demi-atmosphère pour éliminer 90 o/o de l'oxyde de carbone absorbé sous pression à la température ordinaire.

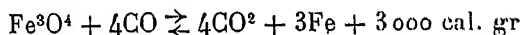
MM Larson et Tettsworth ont montré qu'aux basses pressions, l'absorption de l'oxyde de carbone était grandement diminuée.

## PRÉPARATION DE L'HYDROGÈNE PAR LE FER ET LA VAPEUR D'EAU

Ce mode de préparation est basé sur la réaction bien connue de la vapeur d'eau sur le fer métallique, qui aboutit à un équilibre :



On régénère la masse de contact sous sa forme initiale en réduisant dans une seconde phase l'oxyde de fer par un gaz réducteur : gaz pauvre, ou mieux gaz à l'eau ou gaz d'éclairage. La réaction inverse de la précédente se produit, accompagnée de l'action réversible de l'oxyde de carbone sur l'oxyde de fer :



Quand on part du gaz à l'eau, dont la composition correspond sensiblement au rapport stœchiométrique  $\text{CO} + \text{H}_2$ , la phase de réduction

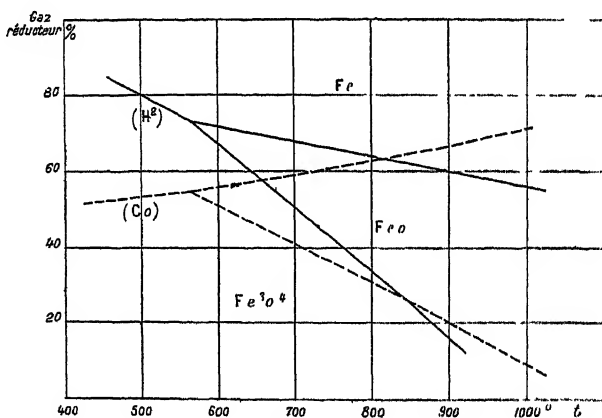
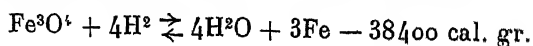


Fig. 14

tion donne lieu à la superposition de deux réactions, dont l'une est faiblement exothermique (+ 3000 cal. gr.) et l'autre :



est fortement endothermique. Il est donc nécessaire de fournir un appoint thermique extérieur, au moins dans la phase de réduction.

M. Jaubert aurait réalisé la prédominance de la réduction exothermique par l'oxyde de carbone en épurant avec soin le gaz à l'eau sur l'oxyde ferrique pour en retirer toute trace d'hydrogène sulfuré ; la réaction déclanche alors à plus basse température.

Nous avons étudié ailleurs (\*) la réduction des oxydes de fer par les gaz réducteurs

Il y a intérêt à reporter sur le même graphique (fig. 14) les domaines des phases solides Fe, FeO, Fe<sup>3</sup>O<sup>4</sup>, en prenant pour abscisses les températures et pour ordonnées les pourcentages volumétriques des gaz réducteurs (H<sup>2</sup> ou CO). Les traits pleins correspondent au gaz à l'eau, les traits interrompus au gaz pauvre (Chaudron (1))

Aux basses températures, l'hydrogène est moins réducteur que l'oxyde de carbone et il peut subsister en proportion assez considérable au contact de l'oxyde magnétique. La phase de « gazéification » de la vapeur d'eau devra donc être réalisée à température aussi basse que possible, pratiquement vers 650° ; mais, pour pousser l'oxydation jusqu'au terme Fe<sup>3</sup>O<sup>4</sup>, il faudra cependant diluer l'hydrogène par la vapeur, c'est-à-dire vaporiser un poids d'eau bien supérieur à la quantité théorique (800 grammes par mètre cube). La réduction des oxydes de fer par le gaz à l'eau ne pourra être poussée jusqu'au fer que si la proportion des gaz réducteurs résiduels reste encore relativement élevée, il faudra de toute façon dépenser un excès notable de gaz au cours de cette seconde phase

Au total, on compte, en pratique, 2 kg. 500 de vapeur d'eau et 2,5 à 3,5 mètres cubes de gaz à l'eau par mètre cube d'hydrogène

La réussite du procédé tient en grande partie à la masse de contact

On adopte en général le fer spathique, ou carbonate de fer naturel, en petits blocs réguliers de 5 centimètres de diamètre moyen mêlé de résidus de pyrite. Une croûte de fer toute superficielle de l'ordre de 1 millimètre est seule active, et elle risque de s'encrasser rapidement, non seulement par carburation ou sulfuration mais encore par suintement des silicates formés aux dépens des impuretés du minerai.

On a préconisé, pour éviter ce dernier inconvénient, l'emploi d'alliages activés tels que fer-manganèse, mais en général ces substituts ne se sont pas montrés non plus très durables. Malgré les épurations par aération qui brûlent le carbone et le soufre, l'encrassement par les silicates n'en subsiste pas moins et les régénérations s'accompagnent toujours de formation de poussières par effritement des grains. On est conduit finalement à renouveler assez fréquemment les masses de contact.

(\*) *Métallurgie*, par M. PAUL PASCAL, chez Guillon, place de la Sorbonne, à Paris

La réalisation pratique du procédé a été obtenue dans deux types d'appareils : les fours à cornues multiples du type Lane ou Jaubert et les fours à cornue simple du type Messerschmidt ou Bamag

Le four Jaubert comprend par unité 36 cornues verticales en fer, de 3 mètres de long et 0 m. 22 de diamètre intérieur, entourées d'un massif réfractaire et chauffées par un foyer latéral

Elles sont reliées en haut à une canalisation pouvant amener, soit

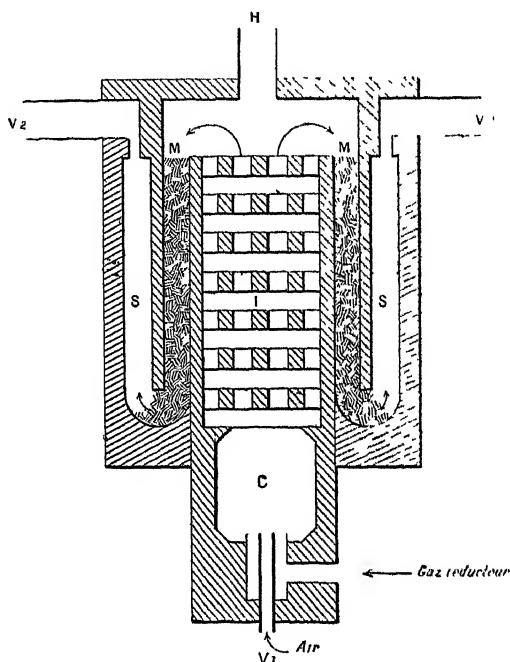


Fig. 15.

la vapeur d'eau, soit le gaz réducteur ; leurs extrémités inférieures sont branchées soit sur la conduite de départ de l'hydrogène, soit sur le tuyau de retour RR' des gaz réducteurs usés qu'on utilise au chauffage des cornues.

Une pareille unité peut donner 100 mètres cubes d'hydrogène à l'heure pour un volume utile total de 4 m<sup>3</sup> 300 elle met en jeu 7 200 kilogrammes de fer métal au lieu des 188 kilogrammes théoriquement nécessaires, ce qui confirme bien le caractère très superficiel de la réaction. On fait alterner des périodes de 10 minutes d'injection de vapeur avec des réductions de 20 minutes. Le catalyseur dure de 15 à 30 jours.

Dans les cornues indépendantes du type Messerschmidt (fig 16), le chauffage est réalisé à l'aide d'un empilage E de briques portées au rouge par la combustion partielle du gaz réducteur dans la chambre C. L'excès de réducteur ramène à l'état métallique la couche annulaire M de minerai.

L'excédent inévitable d'oxyde de carbone et d'hydrogène qui se dégage dans la chambre annulaire S y est brûlé par introduction d'air secondaire et contribue ainsi au chauffage de la masse, les gaz perdus vont à la cheminée par les vannes  $V_2$ .

Après la réduction on purge l'appareil à la vapeur d'eau par la tubulure  $V_1$ , puis la vapeur, envoyée à contre-courant par  $V_2$ , traverse le métal maintenu à haute température par l'empilage central et dégage son hydrogène par la tubulure H.

L'appareil Messerschmidt, plus volumineux que l'appareil Jaubert, mesure  $14 \text{ m}^3$  5 pour une production horaire de 100 mètres cubes ; mais la charge est réduite à 3 700 kilogrammes de fer.

Dans l'un et l'autre cas, la température de régime est comprise entre  $650^\circ$  et  $900^\circ$ , au-dessous la réaction est trop paresseuse, au-dessus, il y a effritement trop rapide de la masse de contact.

Malgré la récupération des calories des gaz réducteurs usés, la dépense de combustible n'est pas négligeable, elle se chiffre aux environs de 3 kilogrammes par mètre cube d'hydrogène, soit :

2 kilogrammes à 2 kg 2 de coke et charbon pour les générateurs et gazogènes,

0 kg 75 à 0 kg. 8 de coke pour le chauffage des cornues.

Dans le dispositif de la BAMAG, la masse de contact et le récupérateur de chaleur sont superposés dans un four cylindrique (fig 16).

La masse de contact occupe environ 1 m. 50 à la partie inférieure, elle est séparée, par une voûte réfractaire, des tuyaux R d'amenée du gaz réducteur et H de départ de l'hydrogène. A la base de l'empilage réfractaire du récupérateur B se trouve un ajutage  $a$  pour l'injection « d'air secondaire », à son sommet en tuyau d'arrivée  $v$  pour la vapeur et un autre ajutage à d'air comprimé. Une cheminée C, munie d'une valve, surmonte le tout :

1° L'appareil étant supposé en régime, la phase de « gazéification » est réalisée par injection de vapeur d'eau en  $v$ , la cheminée et la conduite R fermées. Après avoir laissé perdre les premières portions de gaz, on recueille de l'hydrogène pur en H, pendant 6 minutes.

2° La phase de réduction qui suit dure 8 minutes. Le gaz réducteur est introduit par R et on en brûle l'excès dans l'empilage B, grâce à l'air secondaire ; c'est donc une période de réchauffage de l'appareil.

dans sa partie supérieure. On l'utilisera, lors de la gazéification, pour le chauffage de la vapeur injectée en *v*.

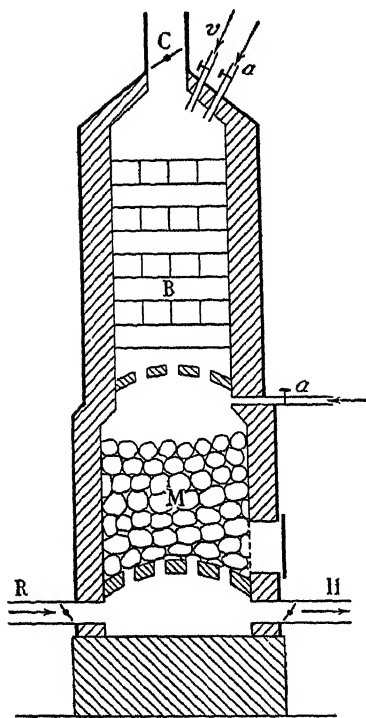


Fig. 16.

3<sup>e</sup> Comme le soufre du gaz réducteur a pu se fixer sur le métal et que son oxyde de carbone s'est dissocié sur la masse M, on termine en envoyant par *a'* sur le fer réduit un courant d'air d'une minute, qui brûle le soufre et le carbone.

Toutes les manœuvres sont réalisées automatiquement à l'aide de commandes qui se verrouillent mutuellement, un appareil de 6 mètres de hauteur utile sur 2 mètres de diamètre moyen fournit, au rythme de 4 opérations à l'heure, un volume de 10.000 mètres cubes d'hydrogène par jour, avec une dépense totale de 1 kg. 3 de coke au mètre cube. La teneur en Co est de l'ordre de 0,1 o/o.

## INSTALLATION DE GAZ AMMONIAC SYNTHÉTIQUE D'OPPAU

Nous décrirons rapidement l'essentiel des différentes phases du procédé dont la réalisation est due principalement au Docteur Bosch, agissant de concert avec le Docteur Mittasch, directeur du laboratoire de recherches.

L'usine d'Oppau, équipée pour fabriquer le gaz ammoniac, l'acide nitrique et leurs sels possède d'immenses services généraux qui ont grandi d'un seul jet pendant la guerre et présentent la belle ordonnance de beaucoup d'usines montées pendant cette période.

Une cokerie et une batterie de gazogènes fournissent les gaz nécessaires à la synthèse, ainsi qu'aux moteurs de la centrale électrique ou

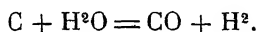
aux chaudières génératrices de vapeur. Une bonne partie de la vapeur est d'ailleurs produite également par des générateurs chauffés à la houille ou au lignite.

*Préparation des gaz bruts.* — Les gazogènes travaillant en gaz pauvre, ou gaz à l'air, sont à sole tournante; leur hauteur est de 3 mètres et leur diamètre extérieur de 2 m. 80; ils reposent sur des colonnes de fonte qui facilitent le décrassage et la surveillance.

Ces appareils, du type Bamag (Berlin Anhaltische Maschinen Actien Gesellschaft) sont au nombre de 23 et brûlent par jour 440 tonnes de briquettes de lignite, soit environ 150-160 kilogrammes par mètre carré de grille; ils fournissent ainsi un gaz à 950 calories, à raison de 1 235 000 mètres cubes par jour, dont 210 000 seulement servent de source d'azote, le reste étant envoyé aux moteurs.

Les gazogènes travaillant en gaz à l'eau sont du type Pintsch, à sole tournante, de 3 m. 60 de diamètre et 4 m. 80 de haut, également sur colonnes; ils marchent au coke de façon intermittente.

On commence par les souffler à l'air pendant une minute et les gaz produits sont envoyés à la cheminée. La colonne de coke étant alors portée au rouge vif, de la vapeur d'eau à 12 kilogrammes (190°) est injectée à la base, pendant trois minutes, et on recueille un gaz à 2400 calories, formé par la réaction principale endothermique.



Puis le cycle recommence.

Dix-huit de ces appareils traitent par jour 300 tonnes de coke et livrent 420 000 mètres cubes de gaz entièrement employés à la synthèse de l'ammoniac, la dépense de vapeur est d'environ 170 tonnes.

En comptant le coke et les gaz pauvres employés aux chaudières, aux turbines et aux machines, on arrive pour la totalité de l'usine au roulement journalier de 850 tonnes de houille à coke et 2900 tonnes de briquettes de lignite, ou la quantité équivalente de houille.

Chaque gazogène ou chaque couple de gazogènes est muni d'un dispositif d'épuration des gaz. Un barillet à eau arrête les goudrons, puis une batterie de trois tours en tôle de 12 mètres de haut sur 1 m. 50 de diamètre retient le reste des matières volatiles et la majeure partie des produits sulfurés gazeux. La première de ces tours est remplie de petits anneaux de Raschig, les deux autres de coke; toutes sont arrosées à l'eau. Les gaz épurés se rendent dans un gazomètre de relai de 15 000 mètres cubes.

On arrive de cette façon à satisfaire par ces deux groupes de gazo-

gènes à la production journalière de 220 tonnes de gaz ammoniac, soit au total 630 000 mètres cubes de gaz brut.

*Oxydation de l'oxyde de carbone.* — Les gaz sont d'abord sursaturés de vapeur d'eau, partie par injection directe, partie par circulation dans des tours en tôle de 17 mètres de haut dans lesquelles ils montent au devant d'une fine pluie d'eau. Cette eau a été réchauffée au préalable grâce à la chaleur propre des gaz qui ont subi l'oxydation catalytique.

Les gaz bruts humides sont dirigés dans les catalyseurs d'oxydation, formés de caisses accouplées ayant pour base un rectangle à

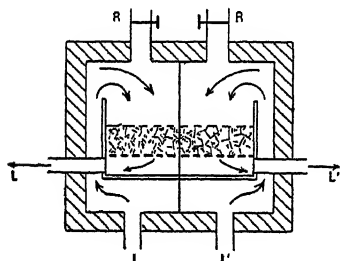


Fig. 17.

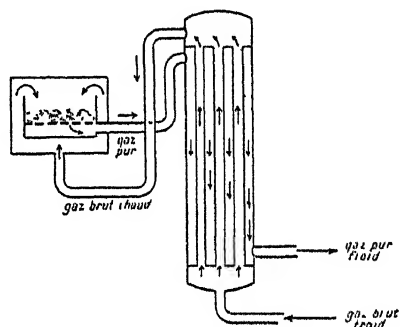
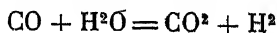


Fig. 18.

coins arrondis, de 2 m. 50 de largeur et 5 m. 50 de long. Ces caisses sont entourées d'une enveloppe calorifugée concentrique de 3 mètres sur 6 mètres qui fait jouer à la partie centrale le rôle d'égaliseur de température. Une cloison médiane divise la chambre en deux et une cloison perforée horizontale supporte le catalyseur dans la chambre centrale (fig. 17). Le gaz admis à la partie inférieure II' sort latéralement en LL' après avoir traversé le catalyseur.

Avant de pénétrer dans la chambre de catalyse, les gaz sont réchauffés aux environs de 450°-500° grâce à la chaleur des gaz catalysés. Ces deux courants gazeux sont amenés méthodiquement (fig. 18) au contact dans des échangeurs multitubulaires de 10 mètres de haut et 1 m. 50 de diamètre, soigneusement calorifugés car la réaction



n'est que faiblement exothermique

On met en route en chauffant toutes les conduites à l'aide d'un courant d'air chaud fourni par un four annexe et qui arrive par les deux

vannes R et R'. Quand la température de régime est atteinte, l'air est remplacé par de l'azote, puis seulement par le gaz brut, ce qui évite les explosions.

La température se maintient alors aux environs de  $500^{\circ}$ , grâce à la chaleur dégagée par la réaction qui compense les pertes par rayonnement, mais ceci n'est possible qu'avec des unités puissantes.

L'atelier comporte deux lignes de 12 catalyseurs doubles, couplés avec leurs échangeurs de température ; il y passe 4 à 5 millions de mètres cubes de gaz par jour, en tenant compte de la dilatation ; la dépense de vapeur d'eau correspondante est d'environ 1200 tonnes, soit 2,5 volumes de vapeur par mètre cube de gaz à épurer.

On notera que tous les organes de manœuvre et les appareils de contrôle sont placés à l'étage inférieur, pour éviter l'intoxication des ouvriers par les fuites d'un gaz chaud et de faible densité.

*Absorption de l'acide carbonique.* — Les gaz enrichis en anhydride carbonique sont comprimés en trois temps un peu au-dessus de 25 kilogrammes (3-9-27 kilogrammes) et envoyés dans 15 tours de lavage en aciers, formés de deux segments boulonnés, dont la hauteur totale atteint 12 mètres, pour un diamètre extérieur égal à un mètre. Ces tours sont remplies de petits anneaux de Raschig de 7 centimètres et arrosées par de l'eau injectée sous pression (fig. 19). On dissout ainsi presque uniquement le gaz carbonique et les produits sulfurés, et le gaz lavé sort en G par une petite colonne d'acier de 1 m. 50 à 2 mètres de haut, ou tube à brouillard S qui retient les vésicules liquides. La dépense d'eau est d'un peu plus d'un mètre cube par mètre cube de gaz comprimé.

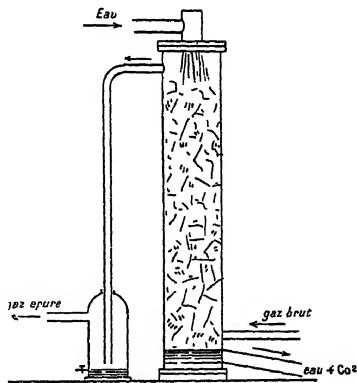


Fig. 19.

Quant à l'eau sursaturée de gaz carbonique, elle est employée à faire mouvoir des turbines montées sur l'arbre de la pompe d'alimentation en eau et du côté opposé au moteur ; on pourrait ainsi récupérer 60 o/o de l'énergie dépensée à la compression et à l'injection. Le gaz carbonique détendu est envoyé à la fabrication du sulfate d'ammonium par le gypse ou à la fabrication du carbonate de sodium par le procédé Solvay.

*Purification finale.* — Le gaz est enfin comprimé à 200 atmosphères en trois étapes (25-75-225) et passe dans 15 tours de lavage en acier forgé analogues aux précédentes, de 12 mètres de haut, 60 centimètres de diamètre intérieur et 12 centimètres d'épaisseur, mises en parallèles et remplies également de petits anneaux de Raschig, de 4-6 centimètres. Un tube à brouillard de 3 mètres de haut retient les gouttelettes de solution cuivreuse entraînée.

Deux colonnes analogues, arrosées par la soude caustique permettent de retenir les dernières traces d'anhydride carbonique.

La liqueur cuivreuse détendue abandonne environ par jour 14 000 mètres cubes d'oxyde de carbone qui sont employés à la fabrication de l'oxychlorure de carbone  $\text{COCl}_2$ . Il suffit pour cela de chauffer le liquide sous pression réduite dans une cuve munie d'un serpentín de vapeur.

Les gaz définitivement épurés sont alors envoyés à la catalyse, après réajustement de leur titre par un appoint d'azote pur provenant de la liquéfaction de l'air.

A l'usine de Merseburg, trois fois au moins plus puissante, il y a 5 gazogènes à gaz pauvre et 26 pour le gaz à l'eau. Trois gazomètres de 50 000 mètres cubes servent de relai et suffisent à l'alimentation de l'usine pendant 15 minutes chacun. Les saturateurs de vapeur d'eau, au nombre de 6 ont ici 30 mètres de haut.

Pour le reste il n'y a pas de modifications essentielles, on a vu ne récupérer que 40 o/o de l'énergie dans les turbines alimentées à l'eau carbonique. D'autre part l'oxyde de carbone dégagé des solutions cuivreuses est renvoyé humide à la catalyse oxydante par la vapeur d'eau. Enfin les catalyseurs pour la synthèse de l'ammoniaque sont précédés d'appareils catalyseurs plus petits pour retenir les impuretés des gaz.

*Atelier de catalyse.* — L'atelier de catalyse comprend les tubes catalyseurs C proprement dits, les échangeurs de température E permettant le chauffage des gaz qui entrent à l'aide de la chaleur de la réaction emporté par les gaz catalysés, le système d'absorption d'ammoniaque A par arrosage d'eau e. Le circuit comporte une pompe de circulation P ramenant les gaz qui n'ont pas réagi vers le catalyseur; une canalisation latérale l amène le mélange d'azote et d'hydrogène neuf pour remplacer ce qui a été combiné (fig. 20).

La solution d'ammoniaque se rassemble en S, où on la recueille, après séparation du gaz épuisé.

L'atelier comprend 15 unités de catalyse, constituées chacune par un tube catalyseur C et deux échangeurs E logés dans une fosse indé-

pendante de 5 mètres de profondeur, séparée de la voisine par des murs d'un mètre d'épaisseur

Une ouverture antérieure unique, fermée par des madriers M glissant dans des rainures permet l'entrée et la sortie des appareils, grâce à la manœuvre d'un pont roulant de 75 tonnes qui dessert tout l'atelier sur une longueur de 100 mètres. Un toit léger recouvre tout le hall (fig. 21)

Les appareils de contrôle, les pompes de circulation sont placés à l'abri dans une chambre P séparée de la fosse par un mur épais.

Les tubes catalyseurs ou « fours » ne sont pas d'un type uniforme, car dans leur mise au point, le Docteur Bosch a rencontré des difficultés peut-être encore incomplètement surmontées. Mais tous les appareils les plus récents se rapprochent beaucoup du type que nous allons décrire.

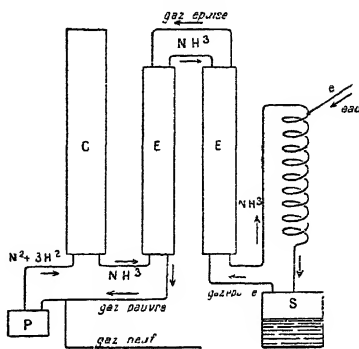


Fig. 20

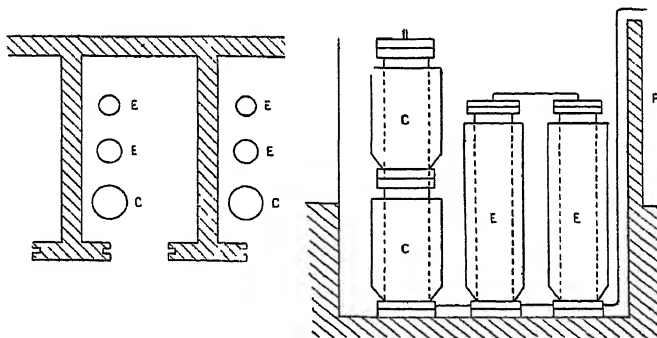


Fig. 21

Le tube catalyseur en acier a une longueur de 12 mètres et un diamètre extérieur de 1 m 10. Il comporte plusieurs enveloppes concentriques, dont la plus épaisse, placée à l'extérieur, a 15 centimètres de parois ; cette frette est en deux pièces de même longueur assemblées à l'aide de 16 boulons de 9 centimètres qui traversent deux collerettes accolées. Cette enveloppe, chargée de supporter l'effort principal de la pression interne, est percée le long de 8 génératrices de trous coniques  $t$  de un demi-centimètre à l'extérieur et 1 millimètre à l'intérieur, distants de 20 centimètres et par conséquent au nombre de 480. Les

trous laissent à l'hydrogène la possibilité de diffuser à travers le métal chaud sans l'altérer par la formation de méthane  $\text{CH}_4$  en réagissant sur le carbone : le méthane qui ne peut diffuser facilement, formerait alors dans l'acier des cloches et compromettrait la solidité de l'enveloppe (fig. 22).

Ce sont les frettes intérieures qui ont pour rôle d'assurer l'étanchéité, mais non la résistance à la pression ; tout l'effort destructeur de l'hydrogène se reporte sur elles, et il n'y a qu'à les changer de temps en temps. Cependant, sous l'action combinée de la pression et de la température les frettes intérieures collent aux frettes extérieures, dans les rectangles compris entre quatre trous de diffusion voisins le départ de l'hydrogène devient alors difficile, des soufflures s'amorcent, et il est alors indispensable de prélever de temps en temps un échantillon du métal pour en suivre la désagrégation possible, on rebouche, s'il y a lieu, en taraudant le trou et en y enfonçant une vis.

L'étanchéité est assurée en appliquant sur la frette extérieure une chemise  $h$  d'acier de 3 centimètres qui se rabat dans les ouvertures légèrement coniques du tube extérieur pour recevoir les deux couvercles de fermeture  $c$ , assujettis eux aussi à l'aide de 16 boulons chacun (fig. 19) Ce sont ces couvercles, épais de 60 centimètres au centre, qui reçoivent les arrivées et les sorties de gaz. La frette extérieure  $e$  et ses couvercles pèsent déjà 60 tonnes, un boulon seul pèse 35 kilogrammes !

A l'intérieur et séparée de la chemise étanche par un intervalle de 2 cm. 5 se trouve une seconde chemise d'acier butant contre les couvercles et garnie intérieurement d'un revêtement réfractaire  $R$  formé de segments à emboîtement, de 55 centimètres de long et 70 centimètres extérieur, pour 9 centimètres d'épaisseur.

L'intervalle vide compris entre les deux chemises d'acier reçoit dans certains appareils de l'azote comprimé à 200 kilogrammes, de façon à former un matelas gazeux qui s'oppose à l'action nocive de l'hydrogène (fig. 23) sur la chemise extérieure. C'est à l'intérieur de

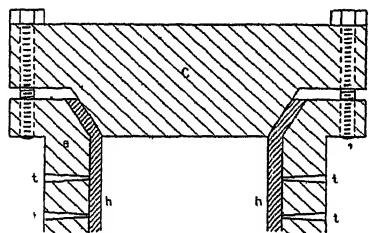


Fig. 22.

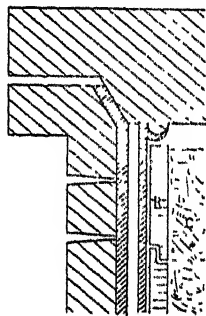


Fig. 23.

la chemise réfractaire que se trouve la chambre catalytique proprement dite C

La masse catalysante n'occupe que 6 mètres du tube total, dont la moitié inférieure est occupée par un échangeur multitubulaire.

Les gaz venant du fond O, réchauffés dans le faisceau de l'échangeur E (fig. 24), sortent par un tube de 10 centimètres perforé à sa partie supérieure s et se répartissent dans le catalyseur c qui est maintenu dans une boîte de tôle à fond perforé.

Après avoir réagi partiellement, ils traversent en sens inverse l'échangeur pour sortir par le couvercle du bas en S.

La mise en train s'obtient à l'aide d'un chalumeau oxyhydrique alimenté en gaz surpressés et qui débouche au-dessus du tube s. Les gaz allumés électriquement, traversent toute la masse et l'échauffent peu à peu

On ne possède pas de renseignements satisfaisants sur la préparation du catalyseur.

Les quelques grains qu'on a pu voir se présentent sous forme de petites masses ayant fréquemment deux faces grossièrement parallèles et distantes de 10 à 12 millimètres ; ils sont constitués par du fer légèrement

poreux, d'une densité apparente de 5,6 et contenant 4 à 6 o/o d'alumine On l'obtient probablement, soit en précipitant à la fois les hydrates, filtrant, granulant et réduisant le gâteau à une température suffisante pour le fritter ; soit en fondant le fer en atmosphère oxydante pour le transformer en oxyde magnétique, coulant en plaques, pour réduire finalement La densité de cet oxyde, à peine inférieure à la densité apparente du catalyseur, justifierait assez bien cette dernière supposition.

On place à peu près 750 litres de ce catalyseur, soit plus de 2 ton-

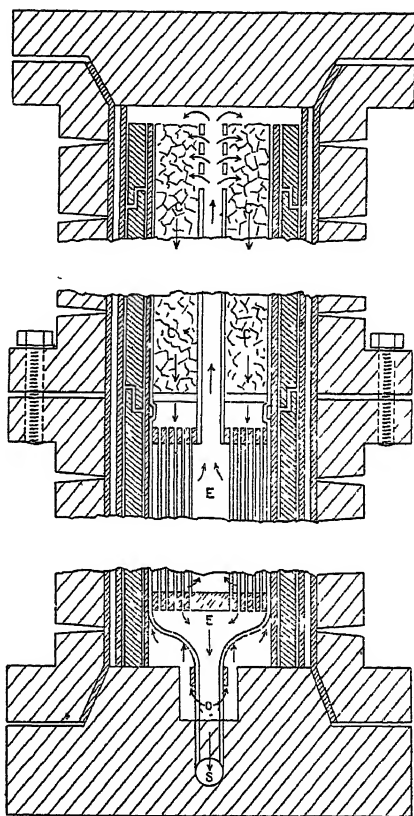


Fig. 24.

nes dans la chambre supérieure du tube à catalyse, ce qui correspond à une production horaire de près d'un kilogramme d'ammoniaque par litre de catalyseur. Le rendement étant au plus de 6 o/o du gaz à chaque cycle, il doit passer 10 tonnes de gaz à l'heure sur le fer, soit sous la pression de 200 atmosphères, près de 150 mètres cubes.

Le volume occupé par le fer étant à peu près la moitié de la chambre de catalyse, et celle-ci ayant 750 litres, la durée de contact doit être d'environ un tiers de minute à chaque passage. Cet écoulement rapide est assuré, comme on l'a vu, par le jeu d'une pompe qui surpasse le gaz de 15 à 40 kilogrammes suivant l'état de tassement du catalyseur

*Appareillage thermique* — La faible proportion du gaz transformé à chaque passage, et à laquelle on s'est résigné à cause de l'inaltérabilité relative du catalyseur adopté, rend particulièrement difficile le maintien de la température de régime qui est voisine de 500°-600°

On évite tout d'abord les pertes par rayonnement à l'aide d'un revêtement calorifuge en amiante de 30 centimètres d'épaisseur contenu dans deux caisses cylindriques de tôle qui entourent chaque moitié du tube catalyseur. Un espace libre est laissé entre la frette extérieure et le calorifuge et des manches de ventilation V branchées sur les caisses à amiante permettent au besoin de maintenir la température du métal aux environs de 300°-350°, point où la résistance de l'acier est maxima (fig. 25).

Quant aux deux échangeurs multitubulaires placés en série, ce sont des cylindres d'acier de 90 centimètres de diamètre et 8 mètres de long, qui contiennent à l'intérieur 150 à 200 tubes parallèles de 15 millimètres de diamètre intérieur.

*Absorbeurs.* — On a employé dès le début un système de trois groupes de serpents S, mis en série, plongés dans l'eau froide, au sommet desquels arrive un mince filet d'eau. Le gaz arrive également par le haut et se sépare du liquide à l'intérieur d'une bouteille B reliée au bas du serpent (fig. 26). Ces organes de séparation sont en relation avec le serpent suivant par l'intermédiaire d'une canalisation deux fois coudée qui forme joint hydraulique.

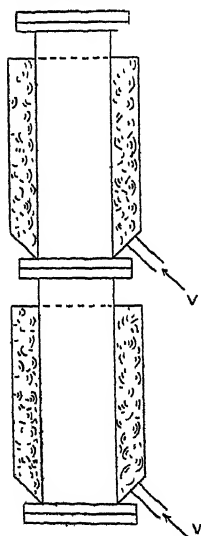


Fig. 25.

En réalité chaque serpentín est constitué par douze enroulements montés en parallèle dans chaque cuve à eau. Les trois groupes d'absorbeurs se surplombent de 6 à 7 mètres et le tout est dressé sur une énorme charpente en fer de 25 à 30 mètres de haut. Le gaz s'élève dans la série des absorbeurs pendant que l'eau descend ; il y a donc lavage méthodique dans l'ensemble, bien que dans chaque élément le liquide et le gaz cheminent dans le même sens. Dans la figure 23, le trajet du gaz est en trait plein, celui de l'eau en pointillé

La solution ammoniacale à 20 o/o, formée en 5 minutes, sort de la bouteille  $B_1$  pour être détendue en vase clos, afin de récupérer l'azote et l'hydrogène dissous (avec excès d'azote sur la proportion  $N^2 + 3H^2$ ) ; on retrouve ainsi près de 3 000 mètres cubes de gaz par jour. Le liquide est stocké dans d'immenses réservoirs sphériques.

On a adopté plus tard, pour un quart de l'installation, sans avantage marqué d'ailleurs, des tours de lavage en acier, pleines d'anneaux de Raschig et entourées d'une gaine à circulation d'eau froide. Ces tours de 10 mètres de haut et 60 centimètres de diamètre reçoivent les gaz à leur base et sont arrosées à leur sommet.

Toutes les installations que nous venons de décrire occupent une surface de plus de dix hectares, sans compter les magasins, parcs à matériaux et à combustibles, services généraux correspondants. A l'énormité des constructions et des appareils s'ajoute la complication des organes de manœuvre et de contrôle : mesureur de débit, de niveau, analyseurs de gaz ; la spécialisation particulièrement poussée et réglementée des ouvriers. On peut se demander, malgré le succès incontesté du procédé, si la solution est la plus simple et si elle est bien adaptée à la mentalité et aux moyens de tous les pays.

Il ne paraît pas que le travail sous de si fortes pressions comporte des risques particulièrement graves ; les suites d'explosion, même dans le cas des tubes à catalyse, se réduisent surtout à la production de flammes très chaudes de plusieurs mètres de long accompagnées

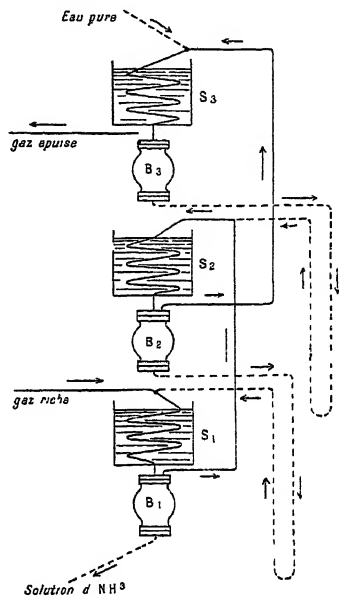


Fig. 26.

d'un bruit stupéfiant qui cause souvent à lui seul les accidents : chute ou fausse manœuvre. Les projections sont limitées par les murs des fosses à catalyse.

*Dépense de matières et d'énergie.* — La synthèse de l'ammoniaque proprement dite ne dépense que de la houille ou du lignite, soit pour la préparation de l'azote et de l'hydrogène, soit pour la production de force motrice.

On peut chiffrer de la façon suivante la dépense de combustible pour les différentes phases de la fabrication de 220 tonnes d'ammoniaque, c'est-à-dire pour la fixation de 180 tonnes d'azote (chiffres minimum)

<i>Gaz à l'eau</i> : 300 tonnes de coke, soit à la tonne d'azote . . .	1,67
<i>Gaz à l'air</i> : 75 tonnes de lignite )	
<i>Vapeur</i> (gaz à l'eau : 385 tonnes de lignite et oxydation de CO) )	où à la tonne d'azote . . . 2,55

le lignite pouvant être remplacé par un peu plus de la moitié de son poids de houille, ce qui ferait environ 3 tonnes de houille à la tonne d'azote fixé.

La dépense d'énergie peut être évaluée approximativement par le relevé des machines d'Oppau, savoir.

Service des gazogènes, 4 groupes de 3500 chevaux (dont 1/5 seulement pour l'ammoniaque) . . . . .	3000
Compression des gaz, 7 groupes de 1000 chevaux . . . . .	7000
Circulation de l'eau d'extraction du $\text{CO}_2$ , 8 groupes de 600 chevaux . . . . .	4800
Circulation des liquides d'extraction du $\text{CO}$ , 7 groupes de 200 chevaux . . . . .	1400
Circulation des gaz des catalyseurs, 7 groupes de 120 che- vaux . . . . .	840
Circulation de l'eau d'absorption de $\text{NH}_3$ , 7 groupes de 100 chevaux . . . . .	700
	<hr/> 17740

En admettant une fixation annuelle de 65000 tonnes d'azote par an, ces chiffres correspondent à 0,27 cheval-an par tonne d'azote, valeur encore majorée, car une partie des moteurs disponibles, 20 o/o peut-être, ne doit pas travailler et sert de secours.

Malgré le caractère impressionnant de ces évaluations, il faut remarquer que ces installations énormes ne travaillent à bon rendement que lorsqu'elles travaillent à plein. Les pertes par les fuites en particulier, ne dépendent que de la pression interne et non du débit des gaz, et leur importance relative ne peut être réduite qu'en faisant donner à l'appareillage le rendement horaire maximum.

## INSTALLATION AMÉRICAINE DE LA GENERAL CHEMICAL CO

La General Chemical Co, vers la fin de la guerre, a mis au point un procédé de fabrication, sur le détail duquel on possède surtout les renseignements contenus dans les brevets. La méthode se distingue du procédé allemand par une pression deux fois moins forte, et l'emploi d'un catalyseur sensible à l'humidité, auquel on a peut-être renoncé.

Le mélange d'azote et d'hydrogène bruts est encore oxydé par la vapeur d'eau, mais lavé cette fois sous 100 kilogrammes de pression. Le gaz carbonique se dissout en grande partie et ses dernières traces sont absorbées par de la soude caustique à 25 o/o. L'oxyde de carbone est extrait à l'aide d'une solution ammoniacale de carbonate cuivreux, préparée en faisant passer un courant d'air au contact du cuivre dans de l'ammoniaque saturée de carbonate, jusqu'à ce qu'il y ait 2,5 o/o de métal dissous, puis laissant s'en dissoudre encore 2,5 o/o à l'abri de l'air.

C'est alors que le procédé se distingue nettement de la méthode allemande, car on procède à un séchage soigné sur de la chaux sodée puis sur de l'amidure de sodium. Quant à la catalyse elle-même, elle est réalisée sous 100 kilogrammes sur un métal activé par l'amidure de sodium.

On préparerait le catalyseur, d'après les brevets, en imprégnant de la pierre ponce, lavée à l'acide chlorhydrique, avec une solution saturée d'un chlorure ou d'un nitrate de la famille du fer, calcinant, puis réduisant au rouge, de façon à avoir 1 atome-gramme de métal pour 100 grammes de support. On enduit ensuite de 3 atomes-gramme de sodium fondu dans une atmosphère neutre, puis on chauffe à 300° dans un courant de gaz ammoniac bien sec.

Malgré la pression réduite, le rendement serait à chaque passage de 6 à 9 o/o, comme dans le procédé allemand.

Comme les gaz catalysés doivent encore repasser sur le catalyseur, on ne peut absorber l'ammoniac par l'eau qui les humidifierait. On emploie l'acide sulfurique, ou, quand on veut brûler catalytiquement l'ammoniac, on le sépare par liquéfaction, en utilisant le froid de la détente du gaz précédemment liquéfié.

Les parties originales de l'installation sont particulièrement l'appareil à oxydation du CO, les colonnes de lavage, le tube catalyseur et ses annexes.

*Épuration des gaz.* — Le mélange d'azote et d'hydrogène bruts est préparé dans un gazogène où l'on injecte des quantités dosées de vapeur d'eau et d'air, il est lavé puis mélangé de vapeur d'eau avant d'être envoyé à l'oxydation.

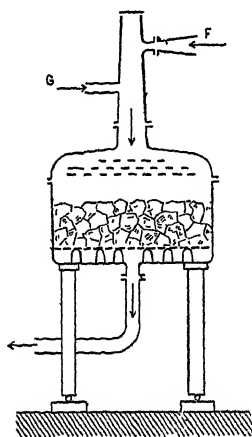


Fig. 27.

Cette opération s'effectue dans une chambre cylindrique portée par trois colonnes, reposant librement par trois galets d'acier sur des dalles de métal, pour permettre le libre jeu des dilatations. Les gaz y pénètrent en G et circulent de haut en bas, répartis régulièrement par trois plateaux perforés de diamètre croissant (fig 27) La masse de catalyseur (oxyde ferrique) est portée par un faux-fond.

Trois échangeurs en série sont annexés à cet appareil, et la mise en train se fait en réchauffant au préalable par les gaz d'un foyer latéral F.

Les gaz sont alors comprimés à 100 kilogrammes et lavés dans une colonne d'acier garnie de coke arrosé d'eau, où le gaz carbonique est

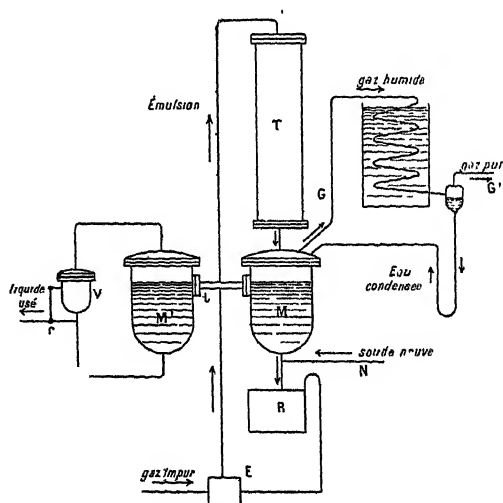


Fig. 28.

retenu. On les envoie alors dans la tour de lavage T à soude caustique, remplie de morceaux de fer pour augmenter la surface de contact (fig. 28).

Le gaz, réchauffé au préalable, est remonté par un élévateur E sous forme d'émulsion dans la soude caustique venant du réchauffeur R. Celui-ci est alimenté, d'une part en N par de la soude neuve, d'autre part par le liquide ayant déjà servi et qui s'est accumulé dans la marmite M. Un trop-plein *t* déverse dans la marmite M' une portion du liquide usé, et un robinet *r* manœuvré par un flotteur contenu dans le vase V l'élimine automatiquement.

Le gaz qui a traversé la tour de lavage de haut en bas sort de la marmite M par le tube G, et un serpentin refroidi S fait rétrograder par *l* la vapeur condensée ; le gaz sort pur par G'.

On procède alors à l'enlèvement de l'oxyde de carbone dans une colonne équipée de la même façon, mais où le gaz arrive directement par le bas en E pour sortir en haut par S (fig. 29). Par un mécanisme analogue au précédent, le liquide circule dans la tour par le jeu de la pompe P, mais la portion usée est régénérée dans deux réchauffeurs R, dont l'un expulse l'oxyde de carbone combiné, tandis que l'autre sert à alimenter la pompe en liquide refroidi.

Dans ces appareils de lavage, les pièces travaillant à chaud sont de préférence en acier chromé et vanadié, ou en acier au tungstène.

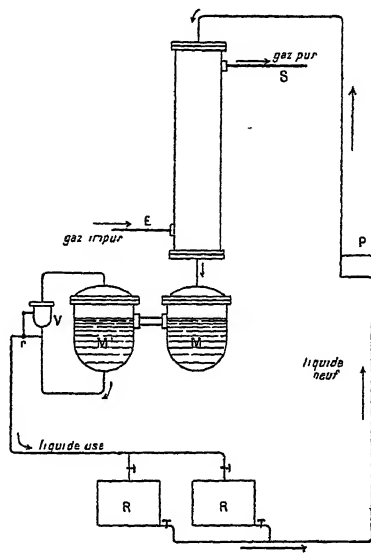


Fig 29

*Appareil catalyseur* — L'appareil de contact est constitué par une première enveloppe de même diamètre et de même épaisseur que les appareils allemands, mais de 4 mètres seulement de haut. Il contient à l'intérieur une cloche d'acier portant une série de tubes verticaux entre lesquels on place le catalyseur, et qui jouent le rôle d'échangeur de température. Le plateau inférieur qui les maintient est plein, tandis que le plateau supérieur *p'* est perforé (fig. 30).

Les gaz G remontent dans le système multitubulaire et, à travers *p'*, redescendent dans le catalyseur pour sortir par G'.

A chaque tube catalyseur est annexé un échangeur de température, comme à Oppau ; il offre cette simple particularité que chaque élément tubulaire est formé de trois tubes concentriques. Le tube central est

fermé, de façon à laminer les deux courants gazeux circulant l'un au devant de l'autre, et à faciliter ainsi les échanges de chaleur. Le détail des têtes de tubes est donné par la figure 31.

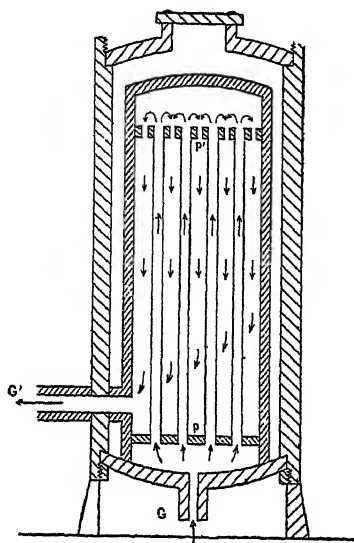


Fig. 30.

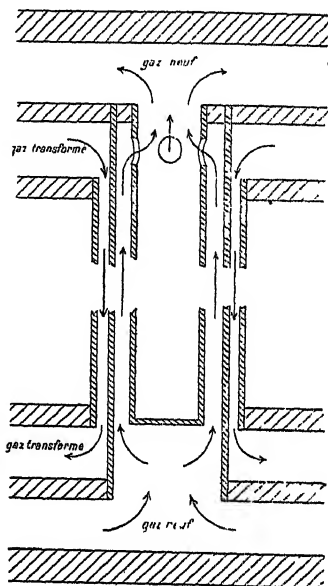


Fig. 31.

Ces montages étaient finis au moment de l'armistice, mais il ne paraît pas que l'usine ait marché beaucoup depuis.

### PROCÉDÉ FRANÇAIS OU PROCÉDÉ CLAUDE <sup>(4)</sup>

Comme nous l'avons déjà vu, le procédé Claude est caractérisé par un mode de fabrication spécial de l'hydrogène et la réalisation de la catalyse sous 1 000 kilogrammes de pression.

A propos de ces « hyperpressions », il est bon de revenir sur les calculs que nous avons faits au début de ce cours à propos de la compression des gaz.

Nous avons vu que la préparation, à la température ordinaire, d'un mélange déterminé d'azote et d'hydrogène, n'entraînait pas la mise en jeu d'une quantité de gaz proportionnelle à la pression à atteindre, à cause de l'écart existant entre leur loi de compressibilité réelle et la loi de Mariotte. Mais dans le tube catalyseur, où la température

atteint 500°-600°, les gaz se rapprochent notablement de l'état parfait et leur compressibilité s'accroît. Il en résulte que dans cette partie chaude de la canalisation on peut accumuler un poids de gaz sensiblement proportionnel à la pression, et comme c'est la concentration moléculaire des constituants (proportionnelle à leur poids) qui détermine la vitesse de réaction et l'équilibre final, on retrouve après catalyse à peu près tout le bénéfice escompté dans l'emploi des fortes pressions. De même d'ailleurs, le travail dépensé dans la compression du mélange gazeux en vue d'une concentration donnée est finalement moins dispendieux que n'aurait pu le faire soupçonner le calcul relatif aux gaz avant tout échauffement.

On ne connaît pas la loi exacte de dilatation des gaz aux températures et aux pressions élevées exigées par le procédé Claude, mais il est à présumer qu'elle se rapproche beaucoup de celle des gaz parfaits. Nous ne ferons qu'une faible erreur en admettant l'identité parfaite dans ce qui va suivre.

Remarquons d'abord que le travail à dépenser pour atteindre ces hautes pressions n'est pas aussi considérable qu'on pourrait le penser.

La compression isotherme d'un gaz, faisant passer son volume de  $v$  à  $v + dv$  et la pression  $p$  à  $p + dp$ , correspond à un travail élémentaire :

$$d\mathfrak{E} = -p dv$$

et comme  $pv = C$ , on a :  $p \cdot dv = -v dp$

$$d\mathfrak{E} = C \frac{dp}{p}$$

d'où

$$\mathfrak{E}_0^1 = C(\ln p_1 - \ln p_0)$$

en mesurant les pressions en atmosphères et partant de la pression ordinaire, on a  $p_0 = 1$ , d'où :

$$\mathfrak{E}_0^1 = C \ln p_1 = C' \log p_1$$

avec  $C' = \frac{C}{2,3026}$ .

Comme  $\log 200 = 2,301$  et  $\log 1000 = 3,0$ , on voit que la compression d'une masse donnée de gaz à 1000 atmosphères ne coûte qu'un tiers en plus de la compression sous 200 kilogrammes, et non pas cinq fois plus, comme le ferait penser le rapport des pressions.

Un second avantage des hautes pressions, est la fraction considérable du mélange gazeux transformé en ammoniacque.

Si l'on remarque que la combinaison se fait avec contraction de

moitié, un gaz contenant  $y$  d'ammoniaque et  $1 - y$  de mélange non combiné comportait à l'origine  $1 + y$  de mélange d'azote et d'hydrogène ; la fraction transformée  $x$  est alors égale à :

$$x = \frac{2y}{1 + y}$$

valeur plus grande que  $y$  car on a :

$$\frac{x}{y} = \frac{2}{1 + y}$$

avec la condition  $y < 1$ .

Voici les valeurs trouvées par M. Claude à l'équilibre.

Températures	200 atm.		400		600		800		1 000 atm	
	$y$	$x$	$y$	$x$	$y$	$x$	$y$	$x$	$y$	$x$
536° C	0,124	0,195	0,201	0,333	0,282	0,439	0,365	0,535	0,420	0,591
607°	0,0715	0,134	0,121	0,227	0,221	0,362	0,240	0,387	0,30	0,46
672°	0,0435	0,082	0,0815	0,151	0,118	0,200	0,163	0,281	0,196	0,327
740°	0,030	0,058	0,0565	0,107	0,08	0,138	0,108	0,195	0,136	0,240

La pression partielle de l'ammoniaque dans le mélange est très élevée pour deux raisons : d'abord l'accroissement de pression totale, puis l'augmentation du rendement de la catalyse. En fait cette pression partielle croît plus vite que la pression totale et quand elle n'est pas trop forte elle-même, à peu près comme son carré.

On a vu en effet que si un volume initial  $V_0$  d'azote et d'hydrogène a donné un volume  $v$  d'ammoniaque, la pression partielle de cette dernière est :

$$p = P \cdot \frac{v}{V_0 - v}$$

$P$  étant la pression totale du mélange, et le rendement de transformation

$$x = \frac{2v}{V_0}$$

d'où

$$p = \frac{P}{2} \frac{x}{1 - \frac{x}{2}} = P \frac{\frac{x}{2}}{1 - \frac{x}{2}}$$

Or, à l'équilibre, on a la relation :

$$\frac{x}{2} = \frac{\sqrt{27k}}{16} \frac{(1-x)^2}{1-\frac{x}{2}} P.$$

De l'avant-dernière égalité, on tire :

$$\frac{x}{2} = \frac{p}{P+p} \quad 1 - \frac{x}{2} = \frac{P}{P+p} \quad 1 - x = \frac{P-p}{P+p}$$

et portant dans l'équation d'équilibre :

$$\frac{p}{P+p} = \frac{\sqrt{27k}}{16} \frac{(P-p)^2}{(P+p)^2} \frac{P+p}{P} P$$

ou finalement :

$$p = \frac{\sqrt{27k}}{16} (P-p)^2.$$

La courbe représentative de  $p$  en fonction de  $P$  est une parabole d'axe parallèle à la bissectrice des axes ( $P = p$ ) et tangente à l'origine à l'axe des  $P$  (fig. 32).

La séparation par liquéfaction de l'ammoniaque formée est ainsi facilitée considérablement par l'emploi des hyperpressions, sans qu'il soit besoin de machines frigorifiques.

L'emploi des hyperpressions a enfin une répercussion heureuse sur l'appareillage nécessaire.

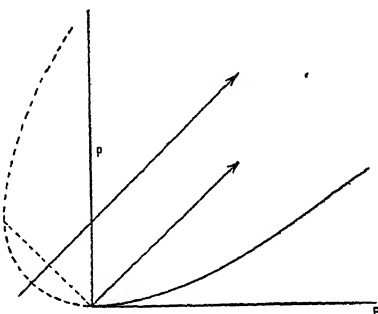


Fig. 32

Au débit de 100 mètres cubes de mélange gazeux initial à l'heure, par litre de catalyseur, on obtient à chaque passage un gaz à 25 o/o d'ammoniaque, correspondant à une transformation de 40 o/o, ce qui correspond à peu près à 6 kilogrammes d'ammoniaque formés à l'heure par kilogramme de catalyseur. Dans le procédé allemand, on avait à ce débit un rendement de 400 grammes seulement. Le volume des appareils nécessaires pour une production donnée tombe donc bien au-dessous du rapport inverse des pressions et comme le coefficient de transformation est d'au moins 4 fois plus fort, on arrive finalement dans le procédé français à un dégagement de chaleur 4 fois plus intense dans un appareil 15 fois plus petit que les catalyseurs d'Oppau.

Alors disparaît la difficulté de maintenir la température par calorifugeage et échange de chaleur, pour assurer l'autoréaction, une fois l'appareil mis en marche. Le caractère exothermique de la réaction s'accuse même à tel point qu'il est nécessaire de refroidir les gaz catalysés avant de les réadmettre de nouveau sur le catalyseur afin de parfaire la réaction.

La petitesse des appareils offre encore l'avantage de permettre l'installation des usines au voisinage des sources bon marché d'hydrogène (fours à coke, gazogènes, chutes d'eau) et de réclamer seulement de petites canalisations dont les fuites sont diminuées d'autant.

*Réalisation industrielle du procédé.* — Le procédé Claude a été monté pour la première fois à l'usine de la Grande-Paroisse, en aval de Montereau, on y a étudié toutes les phases de l'opération, et la mise au point définitive a été assurée quand on a pu compter sur la fabrication de l'hydrogène pur à partir des gaz de four à coke, réalisée pour la première fois aux usines de Béthune. Les mines d'Aniche ont suivi et d'autres usines se montent en Italie et en Angleterre.

Comme on l'a déjà indiqué, les gaz bruts, comprimés à 25 kilogrammes, sont d'abord débarrassés de leur anhydride carbonique et de leurs produits sulfurés par lavage à l'eau, effectué à l'intérieur d'une colonne d'acier de 30 centimètres de diamètre et de 5 mètres de hauteur ; le séchage et la décarbonatation totale sont effectués dans des batteries de tubes de 20 centimètres sur 2 mètres, facilement interchangeables. Nous avons vu déjà comment on sépare l'hydrogène mêlé d'azote.

Le mélange réajusté sensiblement à la composition  $N^2 + 3H^2$  n'a pas besoin d'être dosé avec la rigueur nécessaire au procédé Haber. Dans le procédé Claude, le rendement de la catalyse est tel que 20 0/0 seulement du mélange échappent à la combinaison quand on lui fait traverser plusieurs catalyseurs en série. Il est préférable de renvoyer le mélange non combiné à un gazomètre intercalé sur le circuit gazeux avant la compression et l'on ne risque pas d'accroître sans cesse les erreurs de titre du mélange d'azote et d'hydrogène, contrairement à ce qui se passe dans le procédé Haber, où les gaz retournent plusieurs fois à la catalyse, par suite du faible rendement de transformation à chaque passage.

Le mélange  $N^2 + 3H^2$  est aspiré par un premier compresseur qui l'amène à 100 kilogrammes ; il passe de là aux « hypercompresseurs » qui par étages successifs font monter la pression à 1 000 kilogrammes. Dans les installations définitives, tous les étages de compression seront commandés par une tige de piston unique, d'axe

horizontal. On refroidit naturellement le gaz et les cylindres par circulation d'eau.

*Catalyseur et tubes de catalyse.* — Contrairement à beaucoup d'autres, le catalyseur de M. Claude s'accommode d'une préparation fort simple, d'une part parce que l'énormité des pressions adoptées devient le principal facteur de l'efficacité de la catalyse, d'autre part parce que l'on n'éprouve aucune difficulté ni aucun scrupule à changer une masse de contact quand elle est fatiguée. On estime à 1 centime au plus la dépense qui résulte de ce chef par kilogramme d'azote fixé.

La masse de contact est préparée en fondant du fer ou même de la fonte dans un jet de chalumeau surdosé en oxygène de façon à obtenir de l'oxyde magnétique  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; on reçoit le liquide dans un creuset contenant un peu de chaux ou de magnésie et l'on granule en coulant dans l'eau, puis on tamise pour garder les grains dont le diamètre moyen est compris entre 2 et 4 millimètres. La masse ainsi obtenue contient environ 10/100 d'impuretés; elle est réduite à l'état de fer poreux dans le tube catalyseur.

Les tubes catalyseurs sont formés d'un acier spécial, peut être voisin de la composition qui a été proposée en Amérique, savoir :

Nickel . . .	60,0 env.
Chrome . . .	34,0
Tungstène . .	6,0
Carbone . . .	0,4

Quoi qu'il en soit, les tubes catalyseurs, après 1000 heures de travail, ne présentaient pas la moindre trace d'attaque, et leurs propriétés mécaniques étaient restées inchangées.



Fig. 33

La masse de contact est contenue dans une cartouche cylindrique C (fig. 33) en tôle, à fond perforé, fixée, par le tube de sortie S des gaz, au bouchon qui ferme le tube catalyseur. Le courant gazeux circule donc autour de la cartouche, se réchauffe à la température voulue, puis traverse la masse de contact.

Pour une unité de 5 tonnes par jour, les tubes catalyseurs sont des cylindres K de 1 m. 50 de longueur utile, avec un diamètre de 10 cen-

timètres intérieur, et 24 centimètres extérieur environ. Ils sont soutenus verticalement (fig. 34), l'ouverture en bas, à l'intérieur d'un massif de ciment. Un espace de 2 mètres de hauteur, ménagé en contre-bas au-dessous d'eux, est occupé par une cuve à eau en tôle C destinée à refroidir les gaz à leur entrée et à leur sortie, qui se font par de longs serpentinaux.

On ne peut songer à refroidir le tube à catalyse lui-même, car les

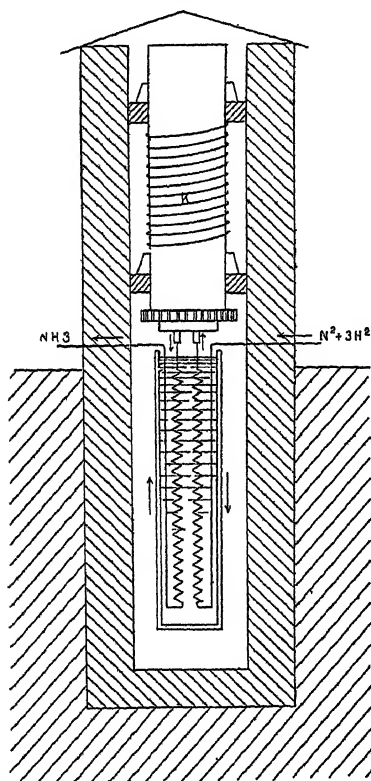


Fig. 34.

couches extérieures, trop contractées par l'abaissement de température, éclateraient sous la poussée des couches profondes.

La tête du bouchon de fermeture est filetée sur six secteurs, comme une culasse de canon, elle est clavetée à l'intérieur du moyeu d'une roue horizontale R mue par deux vis tangentielles. On peut ainsi effectuer aisément le serrage pendant la marche, en cas de fuite ou changer de suite le catalyseur, en moins de 20 minutes, quand il commence à faiblir.

Pour cette dernière manœuvre, on détache les tubes d'arrivée et de sortie, on écarte la cuve à eau, et le bouchon desserré d'un sixième de tour est reçu dans un petit monte-charge qui le descend dans la fosse; le remontage se fait avec la même facilité sans que l'appareil ait eu le temps de refroidir beaucoup.

Cette description montre combien l'autoréaction, assurée par le grand dégagement de chaleur, facilite le montage en supprimant tout calorifuge et tout échangeur de température. Pour la mise en train il suffit de chauffer le tube à l'aide d'un courant électrique passant dans un solénoïde enroulé sur le tube. Ce dispositif est mis à contribution en cas d'abaissement accidentel de la température.

Chaque tube catalyseur, suivi de ses serpentins de refroidissement est complété par une bouteille destinée à condenser l'ammoniaque liquide. Cet organe est formé d'un tube de même métal mais de

forme plus ramassée (80 centimètres de long) simplement refroidi par l'air (fig. 35).

Le bouchon de fermeture porte un tube d'arrivée A pour les gaz catalysés, avec serpentín S' plongé dans l'eau, de 2 à 3 mètres de développement ; le tube de sortie S est relié au catalyseur suivant ; enfin un tube plongeur P sert à évacuer l'ammoniaque recueillie par le robinet r.

Pour savoir à quel moment doit être faite la vidange, on a enroulé

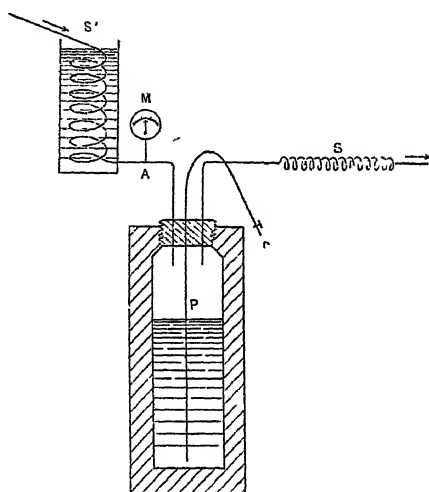
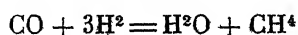


Fig 35

le tube de sortie en solénoïde sur une longueur de deux mètres environ. La bouteille étant pleine de liquide, celui-ci sort par le tube S et s'engage dans le solénoïde où il rencontre une résistance bien supérieure à celle que subissait précédemment le gaz. Un manomètre M branché sur A indique aussitôt un relèvement de pression. Il est probable que l'on accroîtra la dimension de ces bouteilles qu'il faudrait vidanger assez fréquemment.

Les tubes catalyseurs sont groupés à la fois en série et en quantité. Le gaz des hypercompresseurs traverse d'abord un tube de garde G garni de catalyseur fatigué et dans lequel l'oxyde de carbone est transformé en méthane suivant la réaction :



l'eau condensée par refroidissement est recueillie dans une petite bouteille du genre de celles qui séparent l'ammoniaque, avec une

purge à la base, que l'on ouvre de temps en temps. Il y a production simultanée de produits méthyliques.

Le gaz épuré se partage alors entre deux catalyseurs mis en parallèle P (fig. 36), où 40 o/o du mélange se transforment en ammoniacque; le produit de la réaction se rassemble dans les premières bouteilles B.

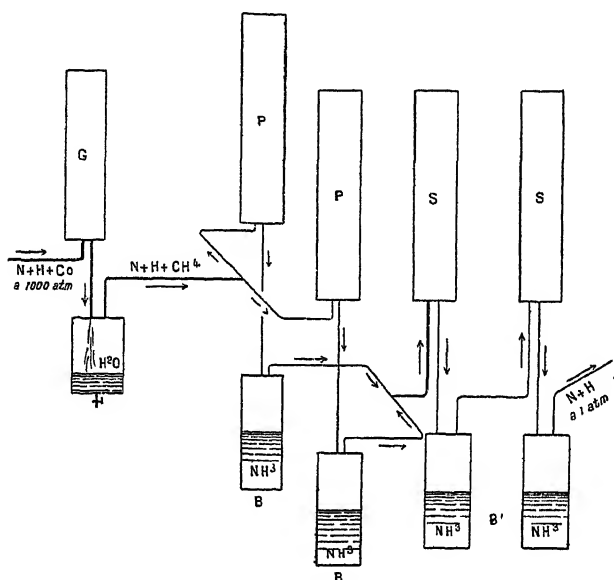


Fig. 36

Les tensions de vapeur de l'ammoniac liquide prennent les valeurs suivantes :

$0^{\circ}$	4,19 atm.
$10^{\circ}$	6,02
$20^{\circ}$	8,40
$30^{\circ}$	11,44
$40^{\circ}$	15,28
$50^{\circ}$	19,96
$60^{\circ}$	25,63

de telle sorte que si la pression partielle du gaz ammoniac est de l'ordre de 200 atmosphères, la fraction condensée à la température ordinaire dans les bouteilles en est environ les 96/100<sup>e</sup>.

Les gaz non transformés achèvent de se combiner dans deux autres tubes S et S' identiques aux premiers, mais mis en série, car le débit

diminue sans cesse Après catalyse, les gaz résiduaire détendus sont lavés à l'acide sulfurique faible dans des tours en grès, où l'ammoniaque entraînée est retenue à l'état de sulfate Le gaz restant est renvoyé à l'appareil producteur d'hydrogène.

En admettant 40 o/o de transformation dans chaque catalyseur, on peut admettre le bilan suivant .

Premier tube :	0,40	Total :
Deuxième tube : $0,4 \times (1 - 0,40) = 0,24$		0,64
Troisième tube : $0,4 \times (1 - 0,64) = 0,144$		0,784

On renvoie à l'atelier l'hydrogène 22 o/o du gaz initial, mais grâce au sacrifice correspondant de force motrice, on reste à l'abri des inconvénients d'une erreur de réglage du rapport  $\frac{N}{H}$ , qui irait en s'accroissant sans cesse si l'on fermait le cycle des gaz sur le catalyseur, comme dans le procédé de la Badische. De plus, on économise tout l'appareillage de circulation par pompes

Le prix d'établissement d'une usine Claude est un peu inférieur à celui de l'usine équivalente Haber La dépense d'énergie est certainement plus forte d'un tiers (2,9 cheval-an par tonne d'azote fixé) mais ces frais d'exploitation supplémentaires sont largement compensés par la simplicité plus grande de manœuvre, le coût moins élevé des matières premières, dont l'une est l'azote de l'air. On arrive ainsi à un prix de revient peut-être inférieur d'un tiers ou d'un quart à celui de la Badische.

Encore faut-il compter l'utilisation du froid de la vaporisation de l'ammoniaque liquide dans la fabrication du carbonate de sodium et du chlorure d'ammonium. Une fois le bicarbonate précipité dans le procédé Solvay, on pourra précipiter par refroidissement le chlorure d'ammonium de la liqueur résiduaire carbonatée où il est peu soluble à basse température.

Les procédés Casale et Fauser (de la Montecatini) sont caractérisés par le chauffage intérieur des tubes catalyseurs. Comme dans le procédé Claude, ils fournissent l'ammoniac à l'état liquide. Casale travaille sous 600 kilogrammes et il lui suffit de refroidir à l'eau les gaz catalysés pour séparer l'ammoniac, mais Fauser opérant sous 250 kilogrammes seulement, il lui faut utiliser, dans un échangeur,

le froid de la détente du liquide pour condenser le produit de la réaction. De plus son tube de catalyse doit comporter, comme dans

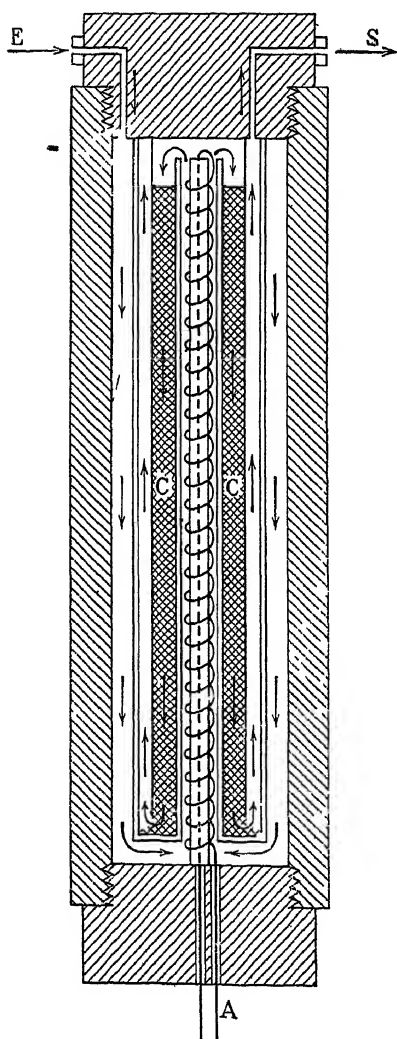


Fig. 36 bis

le dernier type d'Oppau, un échangeur multitubulaire intérieur, qui assure le régime thermique et d'ailleurs réduit parfois presque à rien la défense de courant nécessaire au chauffage.

L'appareil Casale exige une dépense de courant plus élevée, mais l'absence d'échangeur intérieur en facilite le maniement. Le tube est plus court que celui de Fauser (6 m. au lieu de 8 m.), il a 0 m 67 de diamètre extérieur et 0 m 135 de parois. Le gaz, amené par l'ouverture E du bouchon supérieur, descend le long des parois qu'il protège contre un échauffement excessif. Il remonte alors autour de la résistance de chauffage A, enroulée sur un support axial, et pénètre alors dans le catalyseur C, pour remonter finalement sur l'orifice de sortie S. Grâce aux échanges à travers ces enveloppes concentriques multiples, le régime thermique est facilement assuré par le chauffage électrique. Un appareil de ce type fournit par jour 8 tonnes de  $\text{NH}_3$  en marche normale (fig 36 bis).

Dans certains appareils américains récents, on est revenu au montage du type Fauser et accentué

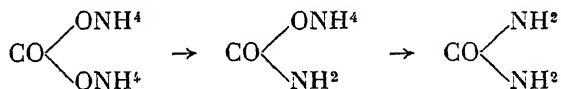
encore l'élancement des tubes de catalyse. On atteint fréquemment des longueurs totales de 16 mètres, pour 60 centimètres de diamètre ; la moitié est occupée par un échangeur de température. Ce sont des pièces de forge qui rappellent comme travail les canons de gros calibre.

## PRÉPARATION SYNTHÉTIQUE DE L'URÉE

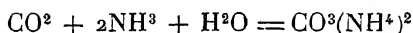
La synthèse économique de l'urée présente un intérêt considérable.

Sa teneur élevée en azote (46,6 o/o) en fait un engrais très maniable dans lequel l'azote est fixé sans fabrication préalable d'acide. Pour les pays pauvres en pyrites et riches en charbon, la substitution de l'acide carbonique à l'acide sulfurique, comme support de l'azote, est un gage d'indépendance. Mais l'urée possède d'autres débouchés secondaires, comme stabilisateur des explosifs, comme constituant des vernis et des films, elle est encore employée dans la synthèse organique et la fabrication de nombreux produits pharmaceutiques.

On sait que l'urée, diamide de l'acide carbonique peut être préparée par déshydratation du carbonate d'ammonium, par l'intermédiaire du carbamate, suivant la filiation



Certains auteurs, comme Krase et Gaddy (\*), ont proposé de préparer le carbonate dans un autoclave à racloir rotatif.

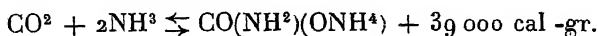


à partir des gaz et de la quantité calculée d'eau

Le sel, rapidement briqueté, est chauffé à 150° en autoclave pour la transformation en urée

Comme cette dernière réaction est réversible et limitée par l'eau libérée, il peut paraître plus logique de partir du carbamate dont on connaît les conditions de formation et de décomposition depuis les travaux d'Isambert (\*), et de Naumann (\*), complétés récemment par les recherches de MM. Fichter et Becker (\*), d'une part, Matignon et Fréjacques (\*), d'autre part.

La préparation par voie humide ne paraît pas intéressante, car il faut opérer en milieu surdosé en ammoniac, ce qui diminue le rendement de transformation de l'azote. Le seul procédé recommandable est l'action directe des gaz secs



La réaction est fortement exothermique, quand on part du mélange stœchiométrique  $\text{CO}^2 + \text{NH}^3$  la phase gazeuse a même composition que la phase solide et le système est monovariant.

La tension de dissociation prend les valeurs suivantes :

Températures	Tensions
— 15°	2,6 mm de mercure
0°	12,4
20°	62,0
60°	770,0
81°	2 890,0 (3,8 atm )
93°	3 950,0 (5,2 atm.)

On ne peut donc pas songer à employer une source économique de gaz carbonique, comme les gaz de foyers. Le procédé consiste à envoyer les gaz dans un autoclave refroidi et muni d'un agitateur pour décroûter les parois ou les serpentins de réfrigération, sur lesquels le carbamate se dépose en couche peu conductrice. On a recommandé, pour éviter ces inconvénients, de liquéfier l'ammoniac dans, l'autoclave et d'y envoyer le gaz carbonique, le carbamate se dépose alors constamment d'une solution saturée, sous forme de petites pillettes très maniables.

La transformation en urée donne lieu à plusieurs réactions réversibles : déshydratation et dissociation du carbamate, réaction de l'eau formée avec formation de carbonate neutre, enfin dissociation de ce dernier.

MM. Matignon et Fréjacques ont montré que le système ne présentait qu'une phase gazeuse et une phase liquide, au moins au-dessus de 80°; les constituants indépendants étant ici  $\text{CO}_2$  et  $\text{NH}_3$ , le système est divariant en général et la transformation du carbamate en urée dépendra en particulier de l'espace laissé à la phase gazeuse, Krase et Gaddy <sup>(5)</sup> avaient déjà démontré que l'équilibre se déplace en faveur de l'urée quand la densité de charge de l'autoclave augmente.

Quand l'importance relative de la phase gazeuse diminue, le système tend à devenir monovariant. A la limite, on observe à chaque température une tension d'équilibre limite (d'ailleurs supérieure à la tension de dissociation du carbamate); le rendement en urée prend alors une valeur déterminée, il croît un peu quand la température s'élève, tandis que la vitesse de réaction augmente beaucoup.

Tempé- ra- tures	Pression des gaz	Rendement	Durée de la réaction
148°	32 atm. env.	41,3 o/o	40 heures
145°	36 —	43,3 —	24 —
150°	55 —	46,0 —	4 à 5 —

On peut accélérer la décomposition, au moins aux plus basses températures, par l'addition de 10 o/o d'alumine, de kaolin, de silice ou de silicate d'aluminium, mais cette pratique complique l'opération et devient d'ailleurs inopérante quand on pousse la température à 145°.

De toutes façons le chauffage du carbamate en autoclave ne donne jamais un rendement supérieur à 50 o/o et on doit en fin de chauffe séparer le carbamate, les carbonates et l'eau formés, il suffit pour cela de détendre l'atmosphère de l'appareil en maintenant la température et, après dessiccation, les gaz dégagés peuvent servir pour une nouvelle opération.

Nous ne possédons pas de documents vécus sur cette fabrication et renvoyons pour l'appareillage aux descriptions toujours sujettes à caution des brevets signalés par les auteurs déjà cités.

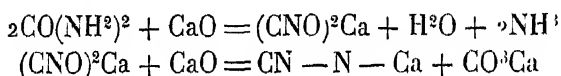
## BIBLIOGRAPHIE

- (1) HABER et VAN OORDT — *Zeitschrift fur anorg Chem*, t. XLIV, p. 341 (1905).  
 HABER et LE ROSSIGNOL. — *Zeitschrift fur Elektroch*, t. XIV, pp. 181, 513, 688, 373 et t. XIX, p. 53 (1913)  
 HABER et TAMARU — *Zeitschrift fur Elektroch.*, t. XX, p. 597 (1914) et t. XXI, pp. 89, 128, 191, 206, 228, 241 (1915)  
 LARSON et DODGE — *Journal of Amer. Chem Soc.*, t. XLV, p. 2918 (1923).  
 LARSON — *Journal of Amer Chem Soc.*, t. XLVI, p. 367 (1924)  
 CHAUDRON — *Annales de Chimie* (9), t. XVI, p. 221 (1921).  
 TAYLOR. — *Industrial hydrogen Chemical Catalog Co*, New-York.
- (2) MAYTED. — *Trans Chem. Society*, t. CXIII, p. 168 (1918) et p. 386, t. CXV, p. 113 (1919).
- (3) GUICHARD — *Bulletin Soc. d'Encourag*, 1920, p. 75.
- (4) CLAUDE — *Comptes rendus*, t. CLXVIII, p. 1001 (1919), t. CLXIX, p. 1039 (1919), t. CLXXII, p. 974 (1921).  
 CLAUDE — *Chimie et Industrie*, t. IV, p. 5 (1920)
- (5) ISAMBERT — *Comptes Rendus*, t. XCII, p. 919 et t. XCIII, p. 731 (1881).  
 NAUMANN. — *Annalen der Chemie*, t. CLX, p. 15 (1871)  
 FICHTER et BECKER. — *Berichte der deutsch. chem. Gesell*, t. XLIV, p. 3473 (1912).  
 MATIGNON et FRÉJACQUES. — *Bull. Soc Chim.*, t. XXXI, pp. 307 et 394 (1922).  
 KRASE et GADDY. — *J. Ind. Eng. Chemistry*, t. XIV, p. 611 (1922) et *Revue des produits chimiques*, n° 5 (1923).

## LA CYANAMIDE CALCIQUE

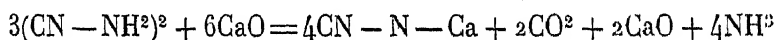
La cyanamide calcique  $\text{CN}^2\text{Ca}$  a été préparée tout récemment à l'état de pureté par Kameyama (<sup>1</sup>), tout d'abord en chauffant au rouge vif l'urée avec de la chaux

Au-dessus de  $300^0$ , il se forme du cyanate, qu'une température plus élevée fait passer à l'état de cyanamide :



tout se passe comme si l'urée prenait au début la forme tautomérique : cyanate d'ammonium

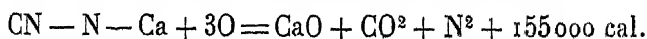
Le procédé le plus sûr consiste à chauffer pendant quelques heures à  $900^0$ - $1000^0$  un mélange de dicyandiamide et de chaux vive.



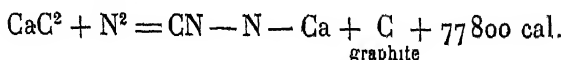
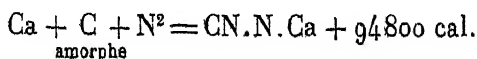
tout se passe comme si la dicyandiamide dépolymérisée donnait le sel de calcium, l'eau formée décomposant le reste de la matière.

En répétant plusieurs fois cette dernière opération avec addition à chaque traitement d'une nouvelle dose de dicyandiamide, on arrive à un produit bien défini :  $\text{CN} - \text{N} - \text{Ca}$

C'est une substance blanche, s'oxydant à l'air au-dessus de  $400^0$ , avec formation de carbonate, ou de chaux quand la température est trop élevée. La combustion est fortement exothermique



ce qui fixe les chaleurs de formation aux valeurs suivantes :



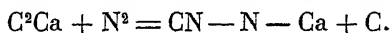
La réaction étant d'ailleurs équilibrée, on pourrait être tenté de lui appliquer la formule de M. Le Chatelier

$$\frac{-Q}{T} + 0,002 \log_e p = 0,032$$

$p$  étant la tension de dissociation mesurée en atmosphères.

En faisant  $p = 1$ , on trouve  $T = 2432$  ou  $t^{\circ} \text{C.} = 2160^{\circ}$ . C'est donc au-dessus de  $2000^{\circ}$  que la tension de dissociation de la cyanamide calcique atteindrait une atmosphère, et l'on ne devrait pas dépasser cette température dans la synthèse de ce corps à partir du carbure de calcium et de l'azote, sous la pression ordinaire. Mais nous verrons plus loin que le calcul ne paraît probablement pas applicable aux cyanamides techniques, qui contiennent un excès de chaux et qui ne forment pas de système monovariant en contact avec l'azote.

*Etude de la formation de la cyanamide* — Le carbure de calcium industriel, chauffé à température extrêmement élevée, absorbe l'azote et se transforme en cyanamide calcique, mêlée de carbone graphitique et de la chaux initialement en excès. Le mélange devrait contenir 30,4 o/o d'azote, si on partait de carbure pur et si la réaction était complète, la cyanamide elle-même en contenant 35 o/o; en réalité on atteint difficilement les deux tiers du titre théorique.



Le caractère fortement exothermique de la réaction lui permet de continuer d'elle-même quand elle a été franchement amorcée en un point. Dans cette fixation d'azote la formation simultanée de cyanures est toujours extrêmement faible et la fraction de ce gaz combiné sous cette forme ne dépasse pas en général  $2 \cdot 10^{-5}$  du total.

Moissan <sup>(2)</sup> a montré que le carbure de calcium pur, préparé à partir de la chaux du marbre et du charbon de sucre, n'absorbe pas l'azote, même à  $1200^{\circ}$ ; contrairement à ce qui se passe pour le carbure industriel qui réagit déjà nettement à  $800^{\circ}$ .

La raison de cette différence se trouve dans la présence des impuretés du produit commercial, toujours souillé d'une proportion notable de chaux. Ces impuretés (auxquelles certains auteurs ont concédé une action catalysante, par une extension un peu abusive du sens du mot) augmentent beaucoup la vitesse d'absorption de l'azote et permettent ainsi d'abaisser très notablement la température de départ de la réaction.

Le rôle des dérivés du calcium avait déjà été mis en évidence par Franck et Caro <sup>(3)</sup> lorsqu'ils réalisèrent les premiers cette synthèse industrielle; il a amené Carlson à breveter l'emploi du fluorure de calcium et Polzenius à revendiquer le chlorure pour abaisser la température moyenne de réaction. Dans le cas des carbures industriels, celle-ci passe ainsi de  $1000^{\circ}$ - $1100^{\circ}$  à  $700^{\circ}$ - $800^{\circ}$ .

C'est à Foerster et Jacoby <sup>(4)</sup> que l'on doit l'étude détaillée de l'action des catalyseurs. Le fluorure leur a paru plus efficace que le chlo-

rure, mais le chauffage prolongé leur a donné toujours la même saturation en azote, qu'on ajoute ou non un catalyseur.

Ainsi, en chauffant deux heures du carbure pulvérisé dans un courant d'azote, ces auteurs ont trouvé les taux suivants (rapportés au carbure  $\text{CaC}^2$  effectivement présent dans l'échantillon initial).

$t^\circ \text{C}$	N o/o en 2 heures	N o/o en 8 heures
800°	1,25	1,75
900°	5,30	9,00
1000°	14,50	21,80
1100°	23,80	24,00 saturation

La courbe de fixation de l'azote en deux heures présente la forme I ci-contre (fig. 37).

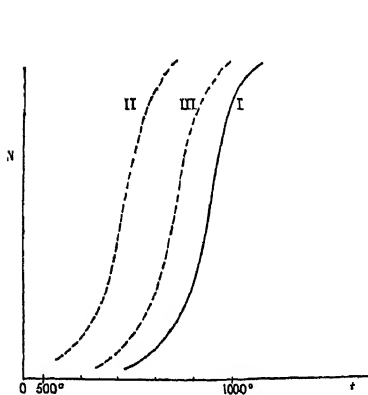


Fig. 37.

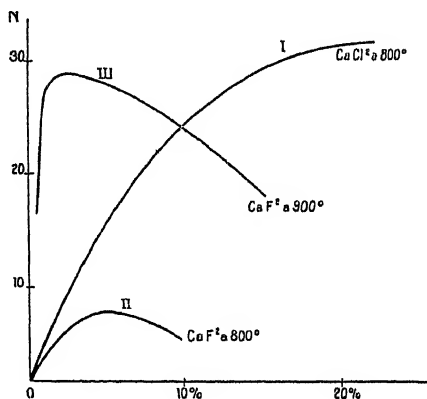


Fig. 38.

L'addition de 5 o/o de chlorure de calcium a pour effet de déplacer horizontalement cette courbe en II, en abaissant d'environ 225° la température à laquelle un taux N donné d'azote se fixe sur le carbure 10 o/o de fluorure de calcium ajouté au carbure ne déplacent la courbe que de 125° dans le sens favorable (en III). Donc, si la fixation d'azote est d'autant plus facile que la proportion de chlorure de calcium est plus grande, et il existe à chaque température un taux de fluorure optimum.

Ainsi, sur la figure 38 où les pourcentages de catalyseur sont portés en abscisses, la courbe I montre que 5 o/o de chlorure, à 800°, permettent de fixer 15 o/o d'azote en deux heures; 10 o/o en fixent 24 o/o et 30 o/o amènent à 31 o/o.

Au contraire (courbes II et III) à la même température, on obtient

un optimum de 7,5 o/o d'azote pour 5 o/o de fluorure, et si on pousse jusqu'à 900°, on peut fixer 29 o/o d'azote, mais pour 2,5 o/o de catalyseur.

D'après Pollaci (<sup>5</sup>), 4 o/o serait également la dose optima de carbonate de potassium à ajouter pour faciliter la fixation de l'azote.

Une explication plausible du rôle des adjuvants a été donnée par Bredig (<sup>6</sup>). Il y aurait liquéfaction de la couche superficielle du carbure transformé en cyanamide, sous l'action de l'impureté agissant comme fondant, et le contact du noyau inaltéré ne serait plus contrarié par la présence d'une croûte beaucoup plus imperméable que le liquide formé.

On serait en droit de s'attendre, au cours de la réaction

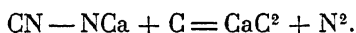


à rencontrer à un moment donné de la fabrication un système de 4 phases, formé de 3 constituants indépendants.

La variance d'un tel système  $V = c + 2 - \varphi$  est égale à

$$V = 3 + 2 - 4 = 1$$

et l'on devrait, à chaque température, observer un équilibre limité par une tension de dissociation. En fait, la fixation de l'azote se présente, aux températures relativement basses, comme un phénomène irréversible (à 1100°, l'azote est encore absorbé sous 20 millimètres de mercure) et ce n'est qu'à 1360° que Caro a pu observer la réaction rétrograde :



Aux températures où les auteurs précédents ont étudié l'absorption d'azote, celle-ci était irréversible; elle restait à peu près la même sous 132 millimètres et sous 1840 millimètres de mercure; la vitesse d'absorption était seule modifiée.

En essayant la fixation de l'azote sur le carbure à 1200° et 1300°, Le Blanc et Eschmann (<sup>7</sup>) n'ont pu mettre en évidence de tension de dissociation, mais ils ont constaté que l'on peut faire varier de façon presque réversible la teneur en azote, en faisant varier la pression du gaz réagissant, à température constante.

Le système se comporte alors comme divariant, une phase a donc disparu et on est conduit à admettre que, grâce peut être à la chaux agissant comme solvant commun, le carbure et la cyanamide doivent former une solution solide. C'est ce qui expliquerait la difficulté avec laquelle l'eau froide débarrasse la cyanamide industrielle des traces de carbure qu'elle contient toujours.

Ainsi, dans une expérience, à 1300°, la fraction de carbure trans-

formée en cyanamide prenait les valeurs successives suivantes (fig. 39) :

Pression	CN <sup>2</sup> Ca o/o
735 mm.	87,1
368	72,0
↓ 173	55,9
79	34,9
131	51,5
740	91,2

Le léger relèvement du taux d'azote à la fin de la série s'accroît d'ailleurs quand on prolonge les chauffe. Il est dû à une sublimation

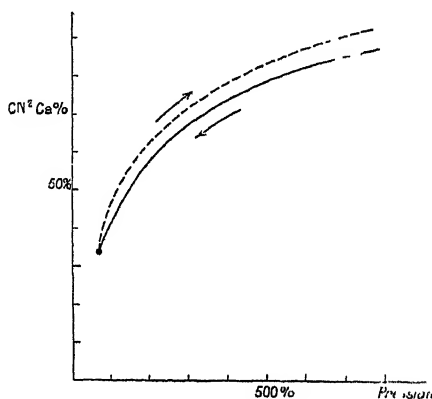


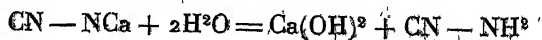
Fig. 39

lente de la cyanamide, détruisant le mélange des deux phases : graphite libre et solution solide cyanamide-carbure. C'est cette désintégration qui gêne la réversibilité de la réaction en réduisant les contacts.

### ACTION DE L'EAU SUR LA CYANAMIDE

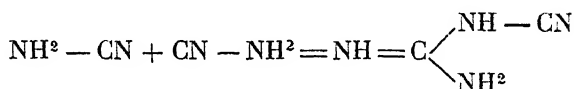
L'action de l'eau sur la cyanamide industrielle mérite d'être étudiée en détail.

A la température ordinaire, le produit absorbe peu à peu la vapeur d'eau, sa chaux vive s'hydrate ; mais en même temps la cyanamide calcique est hydrolysée, suivant l'équation :

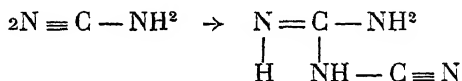


à cause du caractère faiblement acide de la cyanamide dont la combinaison en solution avec la potasse ne dégage que 3600 calories par molécule de base. C'est donc un acide aussi faible que l'acide cyanhydrique.

La cyanamide libérée se polymérise d'ailleurs aussitôt et cette réaction est accélérée par la présence des bases, l'ammoniaque en particulier, qui se forme toujours en petite quantité ainsi que nous le verrons plus loin. Il y a alors formation de dicyandiamide, ou cyanoguanidine, beaucoup moins soluble (8) :



une molécule, fonctionnant comme amine, se fixant sur la triple liaison de l'autre :



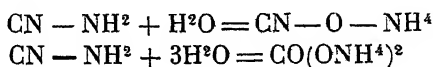
On trouve fréquemment de longs cristaux de ce corps dans les produits commerciaux qui ont séjourné longtemps dans des magasins humides, et d'autant plus que la cyanamide a repris plus d'eau. Ainsi, au bout de 6 mois, une cyanamide à 16,75 o/o d'azote ou 47,8 o/o de  $\text{CN}^2\text{Ca}$  avait subi au cours de la reprise d'eau la transformation suivante en dicyandiamide.

Reprise d'eau.	5,0 o/o	10,0 o/o	15,00 o/o	25,0 o/o	50 o/o
Transformation	3,7 o/o	5,2 o/o	6,75 o/o	15,4 o/o	55 o/o

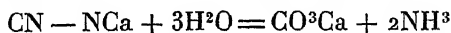
Cette transformation n'introduit aucune gêne sérieuse quand la cyanamide doit servir à la préparation de l'ammoniaque; elle ne paraît pas non plus diminuer le pouvoir fertilisant du produit.

Quand au contraire on fait réagir l'eau directement sur la cyanamide, de façon à donner lieu à un échauffement notable par suite de l'hydratation de la chaux vive qu'elle contient, ou mieux, quand on chauffe dans l'eau ou dans la vapeur d'eau surchauffée, l'hydrolyse est accompagnée d'un dégagement abondant d'ammoniaque.

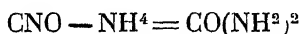
On peut admettre en effet que la cyanamide libérée par hydrolyse se comporte indifféremment comme un nitrile ou une amide, et reprend les éléments de l'eau pour donner, soit le carbonate, soit le cyanate d'ammonium



Le carbonate d'ammonium est de suite transformé en ammoniacque et carbonate de calcium, en réagissant sur la chaux provenant de l'hydrolyse, et l'on peut écrire la réaction globale sous la forme :



Quant à la formation extemporanée de cyanate, elle expliquerait les petites quantités d'urée qu'on observe en milieu alcalin et la facilité avec laquelle, en milieu acide, on peut relever considérablement la proportion de ce dernier produit. Le cyanate subirait en effet, aussitôt formé, l'isomérisation classique :



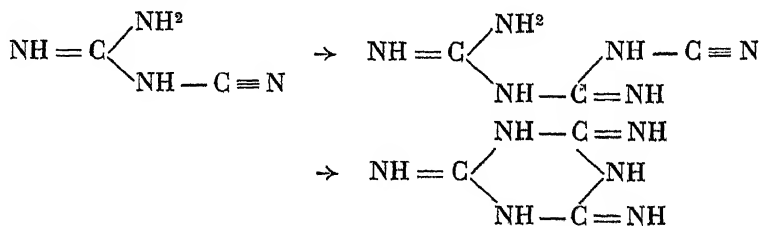
C'est sur cette réaction qu'est basée la préparation industrielle de l'urée.

On se débarrasse d'abord de la chaux du produit pour ne pas avoir à la saturer par l'acide qui produira l'hydratation. Dans ce but la cyanamide est épuisée par l'eau et la bouillie traitée par le gaz carbonique des fours à chaux qui alimentent les fours à carbure ; il se précipite du carbonate de calcium et la cyanamide  $\text{CN} - \text{NH}^2$  reste en solution. On acidifie par l'acide sulfurique qui produit l'hydratation avec formation d'urée.

Quand on ne part pas de solutions initiales trop concentrées en cyanamide calcique, le rendement est excellent, car on ne risque pas la précipitation de cyanamidocarbonate de calcium  $\text{CN} - \text{N} - \text{Ca}$ ,  
 $\text{CO}^2$

$5\text{H}^2\text{O}$  peu soluble.

L'hydrolyse de la cyanamide calcique n'est jamais suivie de la décomposition intégrale de la cyanamide libérée ; une partie de celle-ci se polymérise, comme on l'a vu, à l'état de dicyandiamide, et ce dimère peut à son tour réagir par sa triple liaison sur une nouvelle molécule de cyanamide, en donnant un produit intermédiaire cyané dont la triple liaison réagit à son tour sur la fonction amine de la dicyandiamide initiale :



On arrive ainsi à la tricyanamide ou mélamine qui contient un noyau cyanurique.

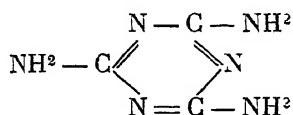
La dicyandiamide est transformée en ammoniacque, par action de l'eau, mais seulement en milieu alcalin. Ainsi, sous 2 kg. 5, une solution à 3,4 o/o de dicyandiamide subit au bout d'une heure les décompositions suivantes :

Soude au litre	Dicyano détruite
0 gr.	0,0 0,0
8	35,2
16	64,0
24	82,9
32	90,6

Cette décomposition est beaucoup moins rapide que celle de la cyanamide, mais on peut la rendre assez complète pour que la reprise d'humidité en magasin par les cyanamides industrielles ne donne pas lieu à des pertes sensibles en ammoniacque récupérable.

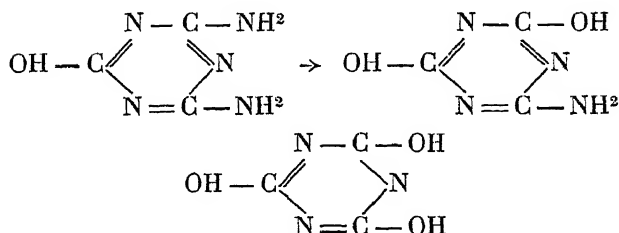
Pour la mélamine, dont la proportion formée est en général faible, elle est une cause d'immobilisation de l'azote sous une forme inutilisable.

En solution, la mélamine réagit en effet sous sa forme tautomère



qui est la triamide de l'acide cyanurique.

Cette triamide est difficilement hydrolysée, même par les liqueurs alcalines, en donnant successivement l'amméline encore basique et l'ammélide ou acide mélanurique, puis finalement l'acide cyanurique lui-même :

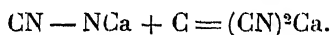


Dans la pratique industrielle, la réaction s'arrête à mi-chemin entre les deux premiers produits d'hydrolyse; on isole en effet des liquides d'attaque du mélanurate d'amméline presque insoluble (0 gr. 2 au litre) en liqueur neutre. L'emploi d'une eau alcaline pour transformer en ammoniacque tout l'azote de la cyanamide calcique se trouve ainsi

justifié, on arrive de cette façon à décomposer la totalité de la dicyanamide et à extraire le quart de l'azote de la mélamine. Le reste de l'azote est inévitablement perdu, à cause de la solidité du noyau cyanurique dans lequel il est engagé.

*Passage de la cyanamide aux cyanures* — On a cherché longtemps à augmenter la proportion de cyanure qui se forme en quantité minime dans la fabrication de la cyanamide calcique.

Le procédé qui promettait le plus consistait dans une fusion de la cyanamide calcique avec le chlorure de sodium; on obtient alors la rétrogradation du graphite dans le composé azoté avec formation d'un mélange de cyanure de sodium et de calcium.



La méthode n'a été rendue pratique, avec de bons rendements que par le procédé de Landis mis en œuvre à Niagara Falls, il consiste à fondre au four électrique un mélange de cyanamide pulvérisée et de sel additionné d'un peu de carbure pour modérer les mousses. On obtient alors une masse directement utilisable pour la métallurgie de l'or, équivalente à du cyanure de sodium à 36-45 o/o, contenant encore du sel et de la chaux, mais moins de 1 o/o de carbure et cyanamide.

On voit en résumé, combien de débouchés se présentent devant la cyanamide, qui fait le pont entre la chimie minérale et la chimie organique.

## FABRICATION INDUSTRIELLE DE LA CYANAMIDE CALCIQUE

La guerre a été l'occasion du montage d'énormes usines à cyanamide. On citait déjà les installations norvégiennes de la Nitrogen Products and Carbid Co, qui, à Odda, possède 604 fours capables de produire 40000 tonnes de cyanamide par an et qui projetait d'équiper 4000000 de chevaux en Islande, capables de fournir autant d'azote (2000000 de tonnes) que les gisements de nitrate du Chili. On parle d'une usine montée à Chorsow, en Silésie, où 1000 fours fixeraient par an 60000 tonnes d'azote, celle de Piesteritz, en Allemagne, fixe par jour 90 tonnes. Nous avons en France en particulier à Brignoud (Isère) et à Lannemezan (Pyrénées) de belles installations qui ont été terminées au moment de l'armistice.

Presque toutes les usines actuelles ont renoncé au chauffage du carbure par l'extérieur et il n'y a guère que l'usine allemande de

Knapsack, près de Cologne, qui ait monté ce procédé assez dispendieux.

Dans cette installation, on a construit des fours cylindriques en segments de fonte, de 58 mètres de long sur 2 mètres de diamètre, dans lesquels peuvent rouler 28 wagonnets portant de petites caisses de tôle remplies de carbure concassé.

On chauffe extérieurement au gaz de gazogène dont la flamme est envoyée au premier tiers du four-tunnel, tandis qu'un courant d'azote parcourt l'intérieur.

Les wagonnets circulent à la rencontre du jet de flammes, s'échauffent progressivement et peuvent se refroidir au contact de l'azote froid, avant d'être évacués. Le train séjourne environ 24 heures dans l'appareil, constamment réalimenté en wagonnets porteurs de charges neuves, la production correspond à l'azoturation de 50 tonnes de carbure, fixant environ 10 000 mètres cubes d'azote.

Les procédés à chauffage interne peuvent être soit continus, soit discontinus.

Le premier mode de travail est réalisé dans des fours électriques coulants, à électrode centrale, qui chauffent par arc ou par résistance; le carbure y descend en marchant au-devant d'un courant d'azote ascendant. Il ne paraît pas que l'on ait pu rendre pratique cet appareillage, le carbure, en fixant l'azote, a une tendance à former une masse agglomérée, qui ne s'écoule plus.

Dans toutes les usines récentes on a préféré un dispositif à marche discontinue, malgré les complications de manutention qu'il implique, nous en donnerons une idée en décrivant l'usine de Brignoud, propriété de la société Frédet-Kuhlmann.

L'azote est préparé par liquéfaction et distillation de l'air; il ne doit pas contenir plus de 0,4 0/0 d'oxygène. On emploie à cet effet l'appareil Claude, en prenant la précaution de prélever l'air loin de l'usine, surtout lorsque celle-ci fabrique et magasine le carbure. Des explosions ont été en effet causées à Odda par l'accumulation de l'acétylène solide dans le liquéfacteur de l'appareil et on ne les a évitées qu'en allant puiser l'air à un kilomètre des fours à carbure. Il y a à Brignoud trois unités Claude de 500 mètres cubes à l'heure.

Le carbure, préparé dans 12 fours de 1 000 kilowatts, est coulé en dalles d'environ 60 × 60 × 15 centimètres et porté dans deux broyeurs à mâchoires qui le concassent grossièrement. Il passe de là dans deux broyeurs à boulets, clos et traversés par un courant d'azote pour éviter les explosions causées par le mélange d'air et d'acétylène dégagé par l'humidité. Le carbure finement pulvérisé est alors envoyé aux fours d'azoturation.

Ceux-ci, au nombre de 160, répartis en groupes de 20, sont constitués par des loges cylindriques en briques réfractaires surélevées au niveau d'une plate-forme; leur diamètre est d'environ un mètre et leur profondeur de 1 m. 50. Un panier de tôle 1, de 1 centimètre d'épaisseur, très légèrement tronconique, peut se loger exactement dans le four grâce au jeu d'un pont-roulant; ses parois sont perforées de nombreux trous de 1 centimètre de diamètre et disposés en quinconce à la distance de 3 centimètres l'un de l'autre. Au centre de la base, un trou de 5 centimètres laissera passer une électrode de graphite E (fig. 40). Un couvercle à bords rabattus permet la fermeture

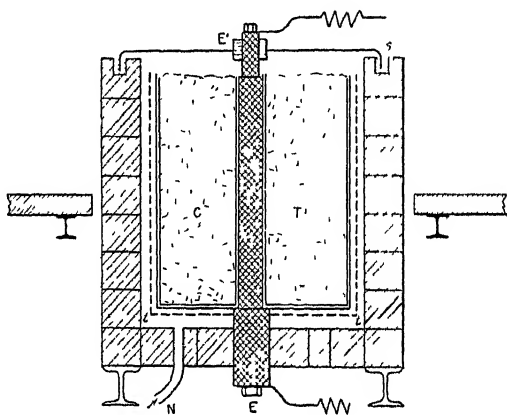


Fig. 40

étanche du four grâce à un joint de sable circulaire s; son centre est encore percé d'une ouverture permettant le passage d'une seconde électrode E'.

Le panier est revêtu d'une chemise de carton ondulé destinée à retenir le carbure C; on met en place suivant son axe un tube de carton T rempli de coke, qui formera résistance chauffante en continuité avec les électrodes E et E'. Après avoir versé de 1 000 à 1 200 kilogrammes de carbure pulvérisé, on transporte le panier dans le four, qui est coiffé de son couvercle, puis on envoie lentement de l'azote par la conduite N, par le fond du four.

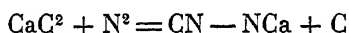
Sous l'action d'un courant de 100 ampères pour 70 volts environ, lancé dans la résistance centrale, la masse s'échauffe, et quand la température atteint 800° (ce qui se produit au bout de 20 heures) l'absorption de l'azote commence, indiquée par une baisse de pression.

On augmente alors le débit du gaz en prenant soin de maintenir la pression un peu au-dessus de la pression atmosphérique pour éviter les rentrées d'air.

La réaction s'effectue avec dégagement de chaleur et l'on coupe bientôt le courant (au bout de 24 heures en général) quand la température périphérique de la masse a atteint 1000°. L'absorption d'azote continue spontanément, et le gaz est coupé quand la pression monte et que le four commence à refroidir. Après refroidissement en atmosphère d'azote, on défourne pour remplacer le panier plein de cyanamide par un autre panier plein de carbure.

L'opération totale a duré de 40 à 45 heures ; elle fournit de 1250 à 1500 kilogrammes de cyanamide, soit à cause des temps perdus un rendement journalier de 625 à 750 kilogrammes par four

La cyanamide obtenue se présente sous forme d'une masse compacte à cassure cristalline, laissant voir des aiguilles de cyanamide calcique. Elle contient, en outre des impuretés du carbure une inclusion régulièrement répartie de graphite qui lui donne sa teinte noire, et dont la proportion est d'ailleurs supérieure à celle que l'on pourrait attendre de l'équation de formation .



soit 12 de carbone pour 80 de cyanamide.

Le carbure de calcium subit en effet une dissociation, déjà sensible à 1520°, que l'on constate au moment de sa fabrication et qui s'accuse au moment de sa transformation en cyanamide ; une partie du calcium libéré se volatilise ou s'oxyde en pure perte.

En partant d'un carbure à 80 o/o, on devrait fixer 1 kilogramme d'azote pur, 2 kg. 920 de carbure et obtenir un produit à 25,5 o/o d'azote. Mais en pratique, suivant la richesse du carbure initial, la cyanamide calcique titre de 16 à 21 o/o d'azote, et il peut y rester très souvent quelques pour cent de carbure non transformé.

La cyanamide sortie du panier est alors broyée finement à l'abri de l'air dans un courant d'azote, puis généralement hydratée à l'usine de façon à faire disparaître les dernières traces de carbure non transformées, au moins celles qui ne se trouvent pas à l'état de solution solide dans la chaux et la cyanamide calcique.

Cette hydratation se fait généralement en pulvérisant finement de l'eau sur la matière brassée mécaniquement sur une large table à l'aide de rateaux tournant autour d'un axe vertical, ou dans des auges munies d'agitateurs à axe horizontal. Un peu d'azote est perdu à l'état d'ammoniaque par suite de l'échauffement de la masse au moment de l'extinction de la chaux et de la décomposition du carbure.

Voici quelques analyses de cyanamides de diverses qualités.

CN <sup>2</sup> Ca	N	P <sup>2</sup> Ca <sup>3</sup>	CaC <sup>2</sup>	Graphite	Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> , Al <sup>1</sup> O <sup>3</sup>	CaO	SiO <sup>2</sup>
59,90	21,00	0,25	0,3	12,0	5,1	19,0	2,3
51,48	18,00	0,024	0,195	11,82	6,72	25,21	4,39
49,91	17,45	0,014	0,250	11,70	4,48	28,74	4,70
46,90	16,40	0,028	0,150	11,96	8,12	27,82	4,39

Sous sa forme finale, la cyanamide se présente en poudre fine et légère, dont la manipulation n'est pas sans désagréments, et qui foisonne en magasin, en faisant éclater les sacs. Dans les usines, les ouvriers et particulièrement les alcooliques, contractent à son contact des affections de la peau qui rappellent parfois l'éléphantiasis. Le paysan qui épand cette poudre sur les champs est souvent rebuté par les poussières caustiques qui attaquent ses muqueuses et incommode les animaux de trait, aussi les cultivateurs de France ne montrent-ils pas toujours un grand enthousiasme pour son emploi direct, malgré le bas prix auquel la cyanamide permet de livrer l'unité d'azote (3 fr. 75 environ, contre 5 fr. 50 pour l'azote des nitrates). Pendant la guerre le gouvernement allemand a même dû l'imposer.

Il était à désirer que ces préventions exagérées disparaissent, et l'on s'est efforcé de rendre le produit maniable, d'abord par huilage à l'aide de 5 à 6 o/o d'huile minérale lourde peu de temps avant l'emploi, puis par granulation après humidification. Dans ce dernier ordre d'idées, il faut citer plus particulièrement le procédé Gros, appliqué aux usines de Frédel-Kuhlmann à Brignoud.

La cyanamide est additionnée de 17 o/o de son poids d'eau en deux fois, de façon à réduire l'échauffement et les pertes d'azote corrélatives. La première addition, au taux de 7 o/o décompose le carbure restant, hydrate la chaux libre, la seconde donne un produit humide que l'on envoie aussitôt entre deux cylindres d'acier tournant lentement en sens inverse. L'un des cylindres est creux et porte à sa surface plusieurs centaines de trous de 6 millimètres de diamètre. La pâte de cyanamide, refoulée par le cylindre plein, sort par les trous de l'autre en petits cylindres qui se brisent à la longueur de 8 à 10 millimètres et font frise presque aussitôt.

On obtient ainsi un engrais ne donnant aucune poussière, supportant remarquablement le transport en sac et dont le taux d'azote reste voisin de 16 o/o. Epandu 8 à 15 jours avant les semailles, et enfoncé en terre par un léger hersage à 5 ou 10 centimètres, il perd au besoin sa causticité résiduelle et son azote se diffuse sous forme assimilable, au moins pour 85 à 90 o/o du total, quand la cyanamide et la dicyandiamide ont subi l'action des nombreuses bactéries qui pullulent dans le sol <sup>(1)</sup>.

On a cherché encore à utiliser la cyanamide comme appoint d'azote dans les engrais mixtes et l'on trouve actuellement dans le commerce une composition appelée « uraphos » que l'on prépare en ajoutant directement de la cyanamide au phosphate de chaux naturel au moment de sa transformation en superphosphate. Cet engrais, qui titre 11 o/o de  $P_2O_5$  et 11 o/o d'azote soluble, en partie à l'état d'urée jouit d'une vogue justifiée auprès des agriculteurs.

*Energie dépensée.* — Il est facile de se faire une idée de la dépense d'énergie nécessitée par la fixation de l'azote de l'air à l'état de cyanamide.

Pour fixer un kilogramme d'azote, il faut environ 3 kg 850 de carbure de calcium dans les meilleures conditions, et c'est là d'ailleurs que se place la plus grosse dépense d'énergie, car on doit compter sur une production maxima de 1500 kilogrammes de carbure par cheval-an.

D'autre part, la fixation de l'azote sur le carbure absorbe dans les broyages, le chauffage, la liquéfaction de l'air, un cheval-an pour 2500 kilogrammes d'azote (18 o/o étant imputables à la liquéfaction de l'air).

Tout compte fait, le kilogramme d'azote est fixé sur le calcium et le carbone originels au prix d'une dépense d'énergie égale à :

$$\frac{3,85}{1500} + \frac{1}{2500} = 0,003 \text{ cheval-an}$$

Le cheval-an peut donc fixer 330 kilogrammes d'azote cyanamidique, c'est-à-dire fabriquer à partir des matières premières naturelles 1600 kilogrammes environ de cyanamide à 20 o/o d'azote.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) KAMEYAMA. — *J. Coll Tokyo Imp. Univ.*, t. X, pp. 173, 209, 249 (1920), ou *Chem Abst.*, pp. 1109-1110 (1921).  
 (2) MOISSAN. — *Compt. rend.*, t. CXVIII, p. 501 (1894).

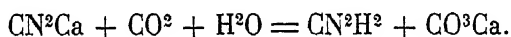
- (3) CARO. — *Zeitschrift f. angew. Chem.*, t. XXII, p. 1178 (1909).
- (4) FOERSTER et JACOBY. — *Zeitschrift f. Elektrochem.*, t. XIII, p. 101 (1907),  
et t. XV, p. 820 (1909).
- (5) POLLACI. — *Zeitschrift f. Elektrochem.*, t. XIV, p. 565 (1908).
- (6) BREDIG. — *Zeitschrift f. Elektrochem.*, t. XIII, pp. 69, 605 (1907).
- (7) LE BLANC et ESCHMANN. — *Zeitschrift f. Elektrochem.*, t. XVII, p. 20  
(1911).
- (8) MORRELL et BURGEN. — *Trans. Chem. Soc.*, t. CV, p. 576 (1914).  
GRUBE et KRUGER. — *Zeitschrift f. physik. Chem.*, t. LXXXVI, p. 65  
(1913).
- (9) MAZÉ, VILA et LEMOIGNE. — *Compt. rendus*, t. CLXIX, pp. 804-921 (1919).  
MUNTZ et NOTTIN. — *Moniteur Quesneville* (1907).  
ULPIANI. — *Gazz. Chim. ital.*, t. XXXVIII (II), p. 358 (1908).
-

## PASSAGE DE LA CYANAMIDE A L'URÉE

La transformation de la cyanamide en urée est le résultat d'une hydratation en milieu acide, elle exige une dilution assez forte quand on veut réduire la proportion de matière première polymérisée en dicyandiamide. L'isolement de l'urée en nature implique donc l'évaporation d'une quantité importante d'eau et grève le procédé de frais d'exploitation élevés.

Mais cette préparation paraît cependant viable de la façon dont elle a été conçue par M. Gall et mise en œuvre aux usines de Martigny et d'Arras. Ici, la transformation, effectuée en milieu sulfurique fournit une solution assez concentrée de sulfate d'urée qui est concentrée puis additionnée d'acide sulfurique des chambres jusqu'à titrer environ 50° Baumé. Le liquide acide est alors employé à la préparation d'un superphosphate qui titre 11 o/o d'azote soluble et 11 o/o de  $P^2O^5$  soluble dans l'eau ; on le trouve sur le marché sous le nom de « phosphazote ». Voici quelques détails de fabrication.

On prépare d'abord une solution aqueuse de cyanamide par l'action du gaz carbonique d'un four à chaux sur une bouillie de 4 parties d'eau et 1 partie de cyanamide calcique ; du carbonate de calcium se précipite mélangé au graphite de la matière première et plus de 90 o/o de l'azote initial passent en solution, le reste paraissant d'ailleurs inexpugnable :



L'opération est conduite dans un grand cylindre de tôle de 10 mètres cubes environ, portant un faux fond perforé sous lequel on injecte le gaz des fours à coke. Des serpentins intérieurs parcourus par de l'eau froide empêchent la température d'atteindre 30°, car il faut réduire au minimum l'importance des réactions secondaires. transformation de la cyanamide en ammoniacque, polymérisation à l'état de dicyandiamide.

La première réaction s'effectue surtout lors du premier contact de l'eau avec la cyanamide calcique, la seconde est une réaction très spéciale, paraissant s'effectuer entre l'ion  $(CN^2)'$  de la cyanamide calcique et la cyanamide libérée par l'acide carbonique et qui est par contre à peine ionisée dans l'eau <sup>(1)</sup>.

La polymérisation s'effectue donc avec une vitesse dont la valeur passe par un maximum quand la moitié du calcium est précipité à l'état de carbonate; il y a donc intérêt à forcer le débit du gaz carbonique tout en améliorant son absorption, pour réduire cette cause de perte d'urée.

Le liquide filtré, réuni aux eaux de lavage des boues, peut servir deux ou trois fois, à la place de l'eau, à l'opération précédente, il se concentre donc en cyanamide, mais vers la fin celle-ci se polymérise plus rapidement et on ne peut guère pousser la concentration du liquide en azote au delà de 10 o/o, ce qui correspond en gros à 20 o/o d'urée possible.

Le liquide, saturé de gaz carbonique pour réduire la proportion des ions  $(CN^2)^-$  est alors envoyé aux bacs d'hydrolyse, on l'y additionne de 10 o/o d'acide sulfurique, pris sous forme d'acide des chambres, et en près d'une heure la transformation en urée est terminée<sup>(2)</sup>. Le température s'élève et on doit éviter qu'elle atteigne 80°, sous peine d'une involution de l'urée en ammoniacque.

Le liquide est alors évaporé au tiers de son volume sous un vide partiel et au-dessous de 80°; on le remonte en acide sulfurique des chambres et on l'emploie comme acide ordinaire à l'atelier de superphosphate. En général la pâte de phosphate naturel moulu et de liquide acide se boursoufle beaucoup plus que dans la fabrication ordinaire et il faut prévoir l'emploi de malaxeurs de plus grande dimension.

## BIBLIOGRAPHIE

(1) GRUBE et NITSCHÉ. — *Zeit angew. Chem*, 23 juin 1914.

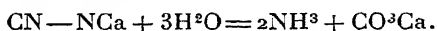
HETHERINGTON et BRAHAM. — *J. of Amer. Chem Soc*, mars 1923, et *J. of Ind and Ing. Chem*, octobre 1923.

(2) FAWSITT. — *Zeit physik Chem.*, t. XLI, p 601 (1902).

---

## TRANSFORMATION DE LA CYANAMIDE EN GAZ AMMONIAC

La décomposition de la cyanamide se fait en autoclave. La réaction y est presque intégrale et on la facilite par une agitation continue, remettant sans cesse en suspension la boue de cyanamide non décomposée, de graphite et de carbonate de calcium produit suivant la réaction déjà étudiée,



On emploie à cet effet des appareils à agitateur vertical, ou mieux à axe horizontal, comme ceux de la Nitrogen Products and Carbid Co, que nous décrirons en détail, car ils nous paraissent les mieux étudiés.

Chaque unité est formée d'un corps cylindrique en tôle de 3 centi-

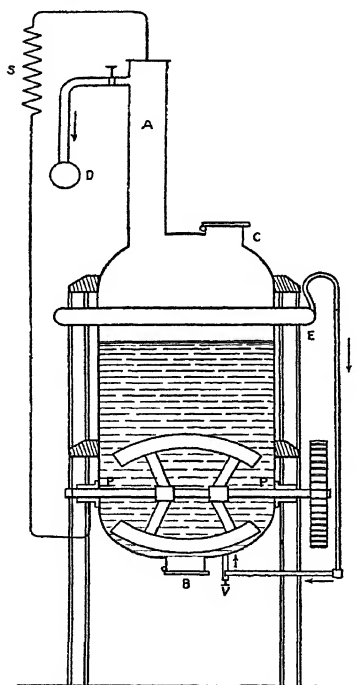


Fig. 41.

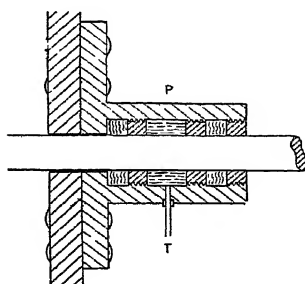


Fig. 42.

mètres d'épaisseur terminé aux deux extrémités par des calottes sensiblement sphériques. Le diamètre intérieur est de 2 mètres, la hauteur est de 5 mètres (fig. 41) de telle sorte que le volume libre est

voisin de 15 mètres cubes. Le tout est calorifugé, et porté par une armature métallique qui relève le fond à 2 mètres de haut.

A la partie supérieure se trouve un trou de chargement C de 40 centimètres de diamètre fermé par un couvercle à charnière avec vis de serrage, deux tubulures à robinet pour la vidange des gaz et le raccord au manomètre, enfin, une cheminée A de 40 centimètres de diamètre et 3 m. 75 de haut, servant au départ de l'ammoniac et destinée tout particulièrement à retenir les boues projetées par le dégagement des gaz.

Une conduite D, de 11 centimètres, fermée par une vanne, se raccorde latéralement au collecteur de gaz ammoniac.

A la partie inférieure, une vanne de vidange B, de 20 centimètres est entourée de quatre injecteurs de vapeur V, reliés à la canalisation générale par un tuyau annulaire de distribution EF.

Enfin, au quart inférieur du cylindre, se trouve le malaxeur formé de deux racloirs courbes tournant à la vitesse de 15 tours à la minute, grâce à un moteur de 5 chevaux.

Les presse-étoupe P que traverse son axe sont particulièrement soignés; il y en a, à chaque bout, deux en série pour résister à la forte pression intérieure, logés dans une tubulure qui laisse passer l'arbre de l'agitateur (fig. 42).

Dans l'intervalle qui les sépare on établit une surpression d'un kilogramme, grâce au poids d'une colonne d'eau condensée, contenue dans le tube T relié par un serpentín de refroidissement à l'air S avec le sommet de la colonne de départ de l'ammoniac. De cette façon les boues, qui auraient tendance à filtrer sous l'action de la pression, sont maintenues dans l'autoclave et ne risquent pas de venir user l'arbre en amorçant des fuites.

La charge est assurée par le jeu d'une vis d'Archimède logée dans une gouttière G alimentée par chaîne à godets; une trémie *t* qu'on relie temporairement à l'orifice de chargement *c* par une manche en toile à tamis permet d'introduire la charge de cyanamide dans l'autoclave.

Pour une opération normale, on introduit d'abord dans l'appareil 6 mètres cubes d'eau, on met en marche l'agitateur, puis on verse de 3000 à 3500 kilogrammes de cyanamide et 150 kilogrammes de carbonate de sodium pour alcaliniser le liquide et réduire les pertes en produits polymérisés. Le cylindre est alors plein jusqu'au milieu et il ne reste plus qu'un espace libre de 2 m. 25 qu'il serait mauvais de réduire par une augmentation de la charge, sous peine de s'exposer à des projections de boue.

Dès le début, et avant tout chauffage, de l'acétylène se dégage,

qu'on laisse perdre jusqu'au moment où le gaz sent nettement l'ammoniac. On ferme alors tous les orifices, et on injecte de la vapeur jusqu'à ce que la pression monte à 3 kilogrammes. La vapeur étant coupée, la pression continue à monter rapidement d'elle-même à 11 kilogrammes, par suite de la formation d'ammoniac qui reste dissoute partiellement dans l'eau.

La vanne de départ du gaz est alors ouverte et on procède à la première « distillation » qui consiste dans le départ spontané du gaz ammoniac de sa solution chaude

Quand la pression est retombée à 3 kilogrammes, la vanne de départ est refermée et on injecte de nouveau de la vapeur pour relever la pression à 9-11 kilogrammes. Le cycle des opérations précédentes recommence et comporte en tout trois ou quatre distillations; la dernière fois, on laisse tomber complètement la pression pour dégager tout le gaz ammoniac.

L'agitateur continuant à tourner, la boue est enfin évacuée après dilution par trois mètres cubes d'eau; on rince l'appareil et procède à une nouvelle opération.

Voici l'horaire habituel des opérations (durées maxima).

Charge		Eau . . . .	30 minutes	
		Cyanamide. .	30 —	
		Montée en pression	Déga- gement	Total
		Minutes	Minutes	Minutes
Distillations	1 <sup>re</sup> . .	5-10	45-60	50-70
	2 <sup>e</sup> . .	10-15	40	50-55
	3 <sup>e</sup> . .	10-15	40	50-55
	4 <sup>e</sup> . .	10-15	60	70-75
Vidange		Dilution . .	20 minutes	
		Evacuation. .	10 —	
		Rinçage . .	15 —	
		Total. . .	45 minutes	

L'opération totale dure ainsi de 3 h. 45 à 4 h. 30, ou de 4 h. 55 à 5 h. 40, suivant le nombre des distillations.

En supposant qu'on soit parti d'une cyanamide à 19 0/0 d'azote, il se dégage chaque fois de 875 à 1050 mètres cubes d'ammoniaque (supposée sèche, à 0° et sous 760 millimètres), dont :

500 à 600 mètres cubes dans la première distillation  
 175 à 200 mètres cubes dans la seconde  
 200 à 250 mètres cubes dans la ou les dernières.

Cette production correspond à un rendement de 97 o/o qu'on réalise assez régulièrement.

Les gaz sortent de la cheminée de l'autoclave à la température de 110°, en entraînant au moins 200 kilogrammes d'eau à l'état de vapeur. Après dessiccation par refroidissement, ils ont une composition voisine des chiffres moyens suivants (en volumes).

	1 <sup>re</sup> distil- lation	2 <sup>e</sup> distil- lation	3 <sup>e</sup> distil- lation	Gaz moyen
NH <sup>3</sup> . .	97,90-97,80	97,00	94,00	97,30
C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> . .	1,12- 0,33	0,15	0,11	0,75-0,25
H <sup>2</sup> O . .	0,98- 1,80	2,85	5,80	2,25-2,75

Il y a fréquemment de petites quantités d'hydrogène sulfuré ou phosphoré; la teneur en dérivé sulfuré est environ trente fois plus faible que celle de l'acétylène; la teneur en gaz phosphoré vingt fois plus petite

On notera avec quelle lenteur le carbure de calcium non transformé est décomposé par l'eau chaude dans la cyanamide, par suite de sa présence à l'état de solution solide dans celle-ci.

L'évacuation de l'appareil donne 12 tonnes de boues environ, dont la partie liquide contient de 5 à 10 kilogrammes d'azote non récupéré et la partie solide une quantité à peu près égale. Une partie du carbonate de soude de la charge initiale a été caustifiée par la chaux libre de la cyanamide et se trouve dissoute à l'état de soude.

La plus grande partie du liquide décanté peut être réemployée quand on dispose de filtres pour traiter les boues déposées, on sauve ainsi directement ou indirectement une partie du carbonate de sodium mais il ne faudrait pas croire qu'on récupère ainsi à l'état d'ammoniaque l'azote contenu dans le liquide. Une partie s'y trouve bien à l'état de dicyandiamide, mais le reste y est à l'état de mélanurate d'amméline pratiquement indécomposable, et c'est précisément l'addition de carbonate de sodium qui a pour but de réduire cette perte au minimum.

Nous avons en effet constaté (1) par l'addition de poids variables de carbonate de sodium dans l'autoclave (que nous exprimerons en kilogrammes par mètre cube d'eau) on immobilisait les poids suivants d'azote à l'état de dicyandiamide non décomposée (N<sub>1</sub>) et de mélanurate d'amméline (N<sub>2</sub>) dans la partie liquide des boues.

CO <sup>2</sup> Na <sup>2</sup>	N <sub>1</sub>	N <sub>2</sub>	N <sub>t</sub> total
0 kg.	3,4-4,5	0,3-0,4	3,7-4,9
6	2,7-4,3	3,4-1,2	6,1-5,5

$\text{CO}^3\text{Na}^2$	$\text{N}_1$	$\text{N}_2$	$\text{N}_t$ total
8	1,60	3,8	5,40
16	0,80	0,1	0,90
25	0,45	0,1	0,55
41	1,30	1,4	2,70

Les courbes de la figure 43, qui traduisent ces résultats, montrent en particulier que pour la quantité adoptée de carbonate de sodium l'immobilisation de l'azote dans les liquides résiduels est bien un minimum.

Cette partie de l'industrie de l'ammoniaque par synthèse indirecte est tout à fait au point, mais l'appareillage est coûteux et compliqué, et la dépense de vapeur est considérable : trois kilogrammes par kilogramme de gaz ammoniac.

Il y a heureusement peu d'accidents dans la marche de l'atelier, tout au plus peut-on citer comme incidents éventuels :

1° Emballlement possible provenant d'une fermeture incomplète des vannes de vapeur, obstruées par les boues, et, inversement, le blocage de ces vannes qu'on a de la peine à ouvrir.

2° Collage du malaxeur, lorsqu'un arrêt a permis le dépôt des boues, et qu'on résout par des injections de vapeur ou par ringardage.

3° Plus rarement, explosions assez vives au chargement, provenant de la formation d'un mélange détonant d'air et d'acétylène, ou même de poussière de cyanamide, qu'enflamme soit un frottement, soit des traces d'hydrogène phosphoré. En pratique, la solidité de toutes les pièces de l'appareil rend ces explosions tout à fait négligeables.

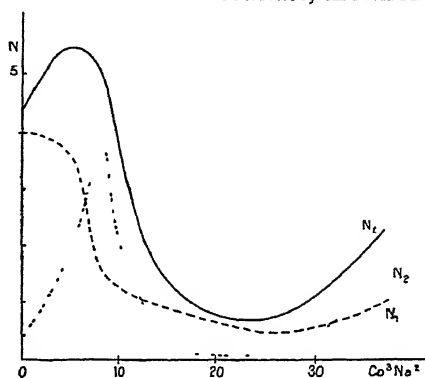


Fig 43

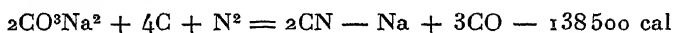
## BIBLIOGRAPHIE

(<sup>1</sup>) PASCAL. — *Recherches inédites.*

## SYNTHÈSE DU GAZ AMMONIAC PAR LES CYANURES

A côté des procédés anciens de préparation des cyanures : décomposition des ferrocyanures, des vinasses de betteraves ou action de l'ammoniac sur le mélange {de sodium et de carbone (procédé Castner-Pfleger), on peut citer un certain nombre de méthodes de fixation de l'azote de l'air sur le carbone en présence d'alcalis ou d'hydrogène.

Tout d'abord le procédé renouvelé par Bücher qui consiste à faire réagir l'azote sur un mélange de carbonate de sodium et de charbon ; à une température d'au moins 1000° :



On y rattache le procédé de la Rössler and Hasslacher Chemical Co qui remplace le carbonate de sodium par le sodium métallique (variante indirecte du procédé Castner)



réaction qui débute nettement vers 650° seulement.

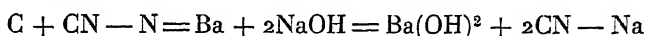
Le second groupe prépare l'acide cyanhydrique, à température élevée, par action de l'azote sur le méthane plus ou moins mêlé d'autres hydrocarbures. La combinaison se fait, soit sous l'action de l'arc électrique, comme dans le procédé Lipinsky et la production d'acide cyanhydrique serait d'une tonne pour 5 cheval-an ; on l'améliorerait en catalysant la réaction par des vapeurs de sels tels que le chlorure de calcium, ou de métaux.

Quand on a recours au chauffage ordinaire, on emploie un catalyseur formé de fer, nickel, cobalt, mélangés d'oxydes alcalino-terreux comme dans le procédé Starke, sur lesquels passent vers 800°-1000° un mélange d'azote, d'hydrogène et d'hydrocarbures.

Enfin un dernier procédé de fabrication est le procédé Landis, déjà signalé, qui consiste à chauffer la cyanamide calcique avec du sel marin.

Il y a longtemps que l'on cherche à rendre industrielle la fixation de l'azote sur le carbone en présence de bases. Les premières tentatives remontent aux environs de 1860 avec Margueritte et Sourdeval (<sup>1</sup>),

qui se butèrent aux difficultés provenant des températures extrêmement élevées nécessaires à la réaction, et néfastes pour les appareils. Plus tard, on constata que le carbure de baryum, contrairement à celui de calcium, absorbe l'azote dès  $700^{\circ}$ - $800^{\circ}$ , et que les trois quarts du gaz sont fixés à l'état de cyanure, le reste étant à l'état de cyanamide; à  $1050^{\circ}$ - $1100^{\circ}$  on a 93 o/o de cyanure. Par fusion avec de la soude ou un sel alcalin, on transformait la totalité de l'azote fixé en cyanure, grâce au graphite du produit, comme nous l'avons déjà vu plusieurs fois.



Ces derniers procédés ont été également abandonnés, sous leur forme primitive et on cherche actuellement à revenir à la fixation directe de l'azote sur le carbone en présence des bases, en utilisant les propriétés catalytiques du fer.

La fixation de l'azote par un mélange de carbonate de baryum et de charbon mêlé de fer en poudre fine a été étudiée par Ewan et Napier (<sup>2</sup>); on obtient du cyanure de baryum, de la cyanamide barytique et de la baryte anhydre, suivant les réactions principales :

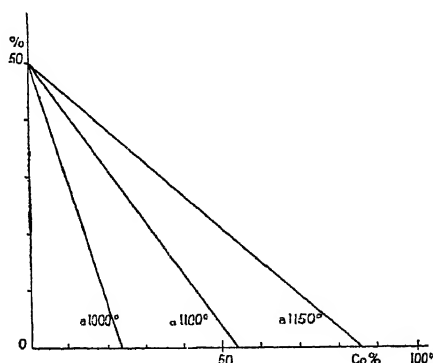
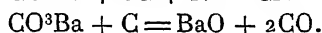
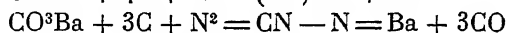
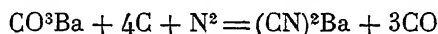


Fig 44.

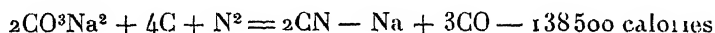
Mais l'oxyde de carbone formé a une action néfaste sur la cyanamide qu'il détruit plus facilement que le cyanure, et, de plus, on n'arrive jamais à transformer plus de la moitié du baryum en produit azoté, comme s'il se formait un oxycyanure inactif :  $(\text{CN})^2\text{Ba}$ ,  $\text{BaO}$

La façon dont la proportion de baryum azoturé dépend de la con-

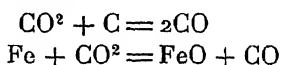
centration de l'oxyde de carbone dans les gaz, est représentée sur la figure 44. Pour chaque température, la proportion de dérivé azoté varie à peu près linéairement avec la concentration en CO, elle est d'autant plus forte que la température est plus élevée. Ainsi la cyanuration ne commence qu'à 1000° s'il y a moins de 22 o/o de CO dans le gaz; à 1100° au-dessous de 54 o/o, à 1150° pour 85 o/o

Ferguson et Manning<sup>(3)</sup> ont repris la même question en remplaçant le carbonate de baryum par celui de sodium, développant ainsi les premiers résultats de Bucher<sup>(4)</sup>.

La réaction .



est une réaction d'équilibre, car un courant d'oxyde de carbone mêlé d'azote donne bien le même produit final, qu'on le fasse agir sur le carbonate de sodium ou sur le cyanure de sodium. Elle se superpose (\*) d'ailleurs aux réactions possibles :



entre le gaz et le carbone ou le fer de la charge; mais aux températures élevées où se fait la cyanuration, la proportion possible d'anhydride carbonique est négligeable, et l'oxydation du fer n'a pas lieu dans ces conditions.

Il n'y a donc en réalité que quatre phases dans le système, savoir : le fer, le carbone, le liquide formé par la dissolution mutuelle du carbonate et du cyanure, enfin l'atmosphère gazeuse. On doit compter cinq constituants indépendants : le fer, le carbone, le sodium, l'azote et l'oxygène. La variance du système est donc :

$$V = c + 2 - \varphi = 5 + 2 - 4 = 3.$$

A température et pression fixes, par exemple, on doit donc pouvoir faire varier la composition de la phase liquide en changeant la composition de l'atmosphère du système. D'ailleurs, la solubilité du carbone dans le liquide étant pratiquement nulle, on tire, de l'équation de la réaction, la relation valable au moment de l'équilibre :

$$\frac{C_{\text{CN Na}}^2 \times P_{\text{CO}}^3}{C_{\text{CO}^3\text{Na}^2}^2 \times P_{\text{N}^2}} = K.$$

On voit combien néfaste est la présence d'une trop forte pression partielle d'oxyde de carbone dans le mélange gazeux au contact de la masse cyanurée.

(\*) Voir PASCAL. *Métallurgie*, chez Janny, place Philippe-le-Bon, à Lille.

Voici comment la composition de la masse liquide (carbonate + cyanure) varie, à l'équilibre, avec la concentration du gaz en azote ; nous donnons la proportion de sel de sodium transformé en cyanure.

	N o/o du gaz	CN — Na o/o		N o/o du gaz	CN — Na o/o
à 1000°	95,0	79	à 946°	95,5	75
	95,0	81		95,5	75
	92,8	77		90,5	65
	84,7	70		83,1	59
	80,9	64		83,1	52
	52,0	58		52,0	28
	52,0	60		52,0	27
	53,0	60			
	18,5	24			
	18,5	18			

Ces équilibres sont représentés par les courbes de la figure 45.

En somme l'effet de la température est relativement faible pour les petites concentrations en oxyde de carbone, mais dès qu'il y en a 25 à 30 o/o, ce gaz joue un rôle néfaste très manifeste

On peut remarquer en passant que le gaz de gazogène, à 30 o/o de CO, donne déjà un rendement de 63 o/o, au moins quand on pousse la température jusqu'à 1000°, et l'on gagnerait certainement en allant plus loin. Si donc le procédé devenait industriel, il y

aurait probablement intérêt à utiliser cette source économique d'azote qu'est le gazogène à gaz pauvre, car la cyanuration, loin d'enlever au gaz son pouvoir calorifique, y relèverait au contraire le taux d'oxyde de carbone.

La forme des courbes précédentes, et leur affaissement vers les faibles teneurs en cyanure quand la température décroît montrent d'ailleurs que le refroidissement des masses cyanurées ne doit pas être effectué dans un gaz contenant une quantité appréciable d'oxyde de carbone, ou que tout au moins, elle devrait se faire sans renouvellement de cette atmosphère pour réduire au minimum les pertes dues à la rétrogradation.

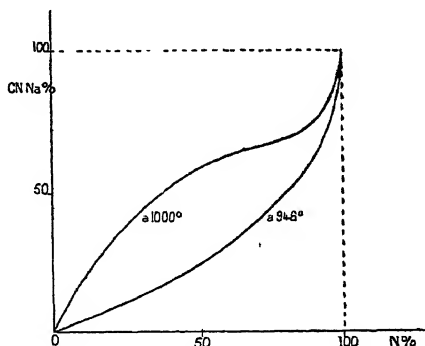
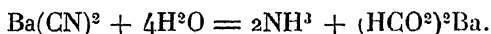


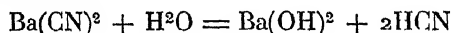
Fig 45

Indépendamment de la synthèse des cyanures, très demandés par l'industrie de l'or, ces procédés présentent l'intérêt de permettre la fabrication synthétique de l'ammoniaque et peut-être à des prix abordables.

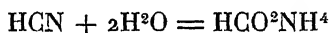
Les cyanures sont en effet décomposés dès 150° par l'eau avec formation de gaz ammoniac et de formiate. Avec le cyanure de baryum la réaction peut être écrite globalement :



Le cyanure hydrolysé :

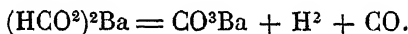


permet l'hydratation de l'acide cyanhydrique à l'état de formiate d'ammonium :

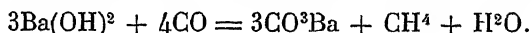


que la baryte libérée décomposerait en libérant l'ammoniac.

A 250°, la décomposition du formiate commence, et l'ammoniaque est accompagnée d'oxyde de carbone, d'acide carbonique et d'hydrogène



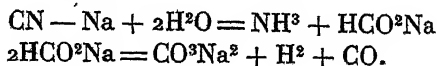
Enfin vers 300°-400°, la vapeur d'eau et l'oxyde de carbone donnent la réaction de Vignon sur la baryte et il se produit du méthane :



Voici, d'après Rolla (<sup>5</sup>), qui a étudié ces réactions en détail, la composition des gaz accompagnant la formation d'un gramme de  $\text{NH}^3$  (1310 centimètres cubes) à différentes températures :

t° C	CO	H	CH <sup>4</sup>	CO <sup>2</sup>
100°	300 cm <sup>3</sup>			
200°	459			
250°	275	900		59
350°	200	993	211	59
450°	214	1085		86
500°	221	1154		94

Avec le cyanure de sodium, on observe des réactions tout à fait comparables, mais limitées à la production d'ammoniaque et de formiate, qui lui-même se transforme en carbonate avec dégagement d'hydrogène, si la température s'élève trop.



Heise et Foote ont étudié (\*) l'action de la vapeur d'eau à différentes pressions sur le cyanure de sodium ou sur les briquettes de carbonate et cyanure à divers taux qu'on rencontre en fabrication.

Ils ont constaté que l'hydrolyse du cyanure est complète sous la pression de 90 kilogrammes, qui correspond à une température d'environ 300°. Aux plus basses pressions, il faut élever la température pour arriver au même résultat ; c'est ainsi qu'on doit monter à 400° sous 45 kilogrammes et à 600° sous la pression atmosphérique. Quand le cyanure n'est pas pur, l'hydrolyse exige une température plus élevée pour donner le même rendement en azote ammoniacal. On peut ainsi, en consentant à travailler sous pression et température élevées, tirer un meilleur parti d'une briquette pauvre en cyanure que du cyanure pur lui-même.

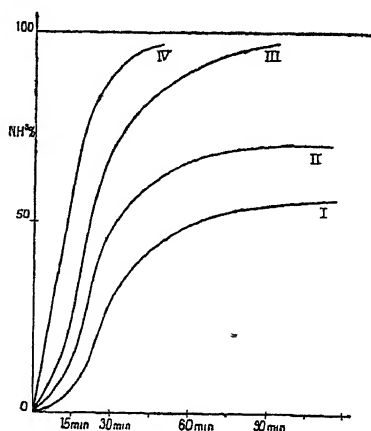


Fig 46.

D'une façon générale d'ailleurs la vitesse de réaction est d'autant plus grande que le taux de transformation est plus élevé, comme le montre le tableau suivant des rendements en ammoniacque :

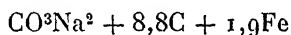
Teneurs en CN-Na et conditions de traitement	NH <sup>3</sup> o/o formé en .			
	15 min	30 min	60 min.	90 min.
I. Briquettes à 13,7 o/o de CN-Na traitées sous 60 kgs vers	5	30	50	55
II. Briquettes à 25 o/o de CN-Na traitées sous 60 kgs vers . .	15	50	67	70
III. Briquettes à 90 o/o de CN-Na traitées sous 24 kgs vers . .	25	70	90	»
IV. Briquettes à 145 o/o de CN-Na traitées sous 136 kgs vers . .	60	90	»	»

Ces résultats sont rassemblés dans la figure 46.

On voit donc que, de toutes façons, il est possible d'envisager soit la conjugaison des industries des cyanures et des formiates, soit plutôt (à cause du plus faible débouché de ce dernier produit) la récupération du pouvoir calorifique de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone dégagés du cyanure.

## INDUSTRIE DES CYANURES MÉTALLIQUES

On ne possède que des renseignements incomplets et parfois contradictoires sur les essais industriels actuels, effectués principalement par Bucher en Amérique. Cet industriel mélange des poids égaux de carbonate de sodium, de coke pulvérisé et de fer en poudre de façon à avoir le mélange



qui contient un excès de carbone, et qui, après réaction, devrait donner une masse contenant 37 o/o de cyanure, après fixation de 8 o/o de son poids d'azote.

En réalité, pour fixer une tonne d'azote, il faut 13,6 tonnes de mélange, et la masse finale ne contient que 20 à 30 o/o de cyanure, par suite de la réaction limitée et de la volatilisation du produit azoté.

L'agglomération se fait en broyant ensemble de la fine limaille de fer et du coke de bonne qualité, de façon que l'ensemble passe par un tamis de 25 mailles environ au centimètre carré; on ajoute alors le carbonate et un peu d'eau pour former une masse plastique. qu'on moule en briquettes et qu'on dessèche. On a constaté qu'au lieu de coke pur de pétrole, employé au début, il valait mieux employer du coke de houille, à 4 ou 5 o/o de cendres calcaires, qui donne de la porosité à la masse.

On paraît avoir renoncé aux fours tournants du type des fours à ciment, à cause de la décomposition du cyanure par l'acide carbonique de la combustion. Les fours électriques ne paraissent pas encore au point. Seuls ont été mis en marche de façon heureuse les fours à chauffage extérieur (malgré les objections de principe faites à juste titre à leur endroit) mais ils fatiguent beaucoup par suite des températures élevées qu'ils doivent supporter et de l'attaque intérieure qui en résulte.

La Nitrogen Products Co a employé à Saltville, pendant la guerre, des fours verticaux, rappelant les cornues à gaz, et constitués en dernier lieu par des tubes en nichrome (alliage de nickel et de chrome)

beaucoup plus résistants que les cornues en fer. Ces tubes ont 40 centimètres de diamètre et de 3,5 à 5 mètres de long; chaque unité peut produire 10 tonnes de cyanure par jour. On laissait généralement brûler à leur sommet l'oxyde de carbone formé au cours de la réaction, bien qu'il fût capable de fournir la quantité de chaleur théoriquement nécessaire pour entretenir la réaction endothermique. Cette pratique certainement blâmable amenait à dépenser de 5 à 10 tonnes de charbon par tonne de cyanure (fig 47).

Pendant la réaction, les briquettes se contractent de 20 0/0 environ de leur volume initial; elles deviennent moins perméables aux gaz, et peuvent parfois s'agglomérer et rendre difficile la décharge des appareils.

Après cyanuration, les briquettes sont reçues dans des réservoirs clos, parcourus par un courant d'azote, où elles se refroidissent sans s'altérer, tandis que l'azote réchauffé passe aux fours de cyanuration.

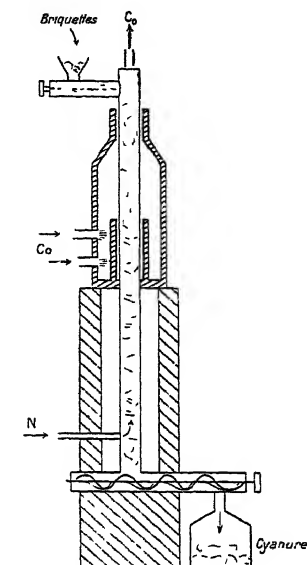
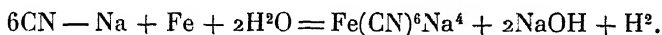


Fig 47.

Le lavage direct des briquettes, comme leur traitement par la vapeur d'eau, risque de donner lieu à la formation de ferrocyanure au détriment du fer pulvérulent ou même des parois des autoclaves.



Cette réaction est rapide à chaud, il faut donc lessiver vite et à température aussi basse que possible, mais on est cependant obligé d'opérer au-dessus de 35° pour éviter la formation de l'hydrate cristallisé  $\text{CN} - \text{Na}, 2\text{H}^2\text{O}$ , qui enrobe la masse et augmente la dépense en eau de lavage.

Le carbonate, le fer et le coke restants peuvent servir de nouveau.

La Nitrogen Products Co n'a pas hésité, pour éviter tous ces inconvénients, à extraire le cyanure par l'ammoniac liquéfié; les briquettes sont traitées par 250 kilogrammes à la fois dans des lessiveurs travaillant sous 25 kilogrammes, d'où l'on retire une solution qu'on évapore dans des chaudières à double paroi, chauffées à la vapeur. Des agitateurs permettent le dépôt du cyanure à l'état de poudre maniable. Cette poudre est enlevée mécaniquement et débarrassée par un courant d'air de l'ammoniac inclus, qui est récupéré dans une tour de

lavage. Cette partie de la fabrication exige ainsi un matériel compliqué et donne lieu à une perte notable.

Quant à la transformation du cyanure en ammoniacque, nous ignorons à peu près tout ce qui a été tenté industriellement; c'est probablement la partie la plus délicate de la fabrication.

Sur la foi de renseignements incomplets et peut-être erronés, on avait fondé les plus grandes espérances sur ce procédé pendant la guerre; on avait annoncé qu'il fournirait l'ammoniac à un prix inférieur à celui du procédé Haber. Il restait cependant bien des détails importants à mettre au point de façon définitive, il semble qu'actuellement on y ait renoncé. L'installation de Saltville vient en effet d'être mise en vente, après démontage, par le service de liquidation des stocks américains.

### BIBLIOGRAPHIE

- (<sup>1</sup>) MARGUERRITE et SOURDEVAL. — *Comptes rendus*, t. L, p. 1100 (1860)
  - (<sup>2</sup>) EWAN et NAPIER. — *Journal of Soc. Chem. Industry*, t. XXXII, p. 467 (1913).
  - (<sup>3</sup>) FERGUSON et MANNING. — *Journal Ind Eng Chem*, t. XI, p. 946 (1919).
  - (<sup>4</sup>) BUCHER — *Journal Ind Eng. Chem.*, t. IX, pp. 233 et 417 (1917)
  - (<sup>5</sup>) ROLLA. — *Annali Chim applicata*, t. II, p. 301 (1914).
  - (<sup>6</sup>) HEISE et FOOTE. — *Journal Ind. Eng. Chem.*, t. XII, p. 331 (1920).
-

## L'AZOTURE D'ALUMINIUM

On sait que l'azote et l'aluminium se combinent directement vers 650°-700° avec un grand dégagement de chaleur, qui porte la masse au rouge blanc (1). Il se forme un azoture, selon la formule :

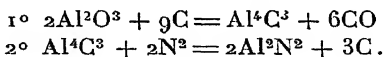


Le produit de la réaction est une substance bleu grisâtre, très réfractaire, ne fondant pas encore à 2500°, elle est très peu conductrice de la chaleur et de l'électricité, même à 1400°, elle s'oxyde à peine dans l'air à la même température. Sa teneur en azote est de 34,5 o/o et on peut en récupérer la totalité à l'état d'ammoniaque par chauffage en autoclave avec de l'eau alcaline.

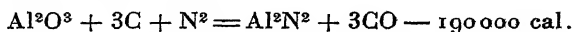


Serpek (2) a découvert l'azoture d'aluminium en cherchant à reproduire sur le carbure d'aluminium  $\text{Al}^4\text{C}^3$  la réaction que donne l'azote avec les carbures alcalino-terreux. Mais contrairement au carbure de baryum qui fixe l'azote purement et simplement, contrairement au carbure de calcium qui perd la moitié de son carbone au cours de la réaction, le carbure d'aluminium fixe l'azote en perdant tout son carbone

On avait donc, au cours de ces essais, réalisé l'azoturation en deux temps :



Serpek constata ensuite que la formation préalable du carbure n'est pas nécessaire : on peut d'abord réduire sa dépense de moitié en faisant réagir l'azote sur le mélange de carbure et d'alumine ; on peut même remplacer la totalité du carbure par du carbone mêlé d'alumine, et réaliser l'azoturation à des températures où les constituants du système pris deux à deux ne peuvent aucunement réagir l'un sur l'autre. On obtient alors un azoture très bien cristallisé dont la couleur va du bleu foncé au noir :



La réaction est fortement endothermique, mais si l'on brûlait

ensuite l'oxyde de carbone formé, on récupérerait 204 600 calories qui permettraient de boucler le bilan thermique.

Pour avoir une vitesse suffisante de réaction, il faut chauffer à une température beaucoup plus élevée que pour la formation des cyanures, soit aux environs de  $1800^{\circ}$ , bien que la réaction commence déjà au-dessus de  $1100^{\circ}$ . Il semblerait, d'après les essais industriels de Shoeld, que la présence d'alcalis ou d'aluminates facilite et accélère l'absorption d'azote.

Il en serait de même de l'hydrogène, probablement par suite de la production sans cesse renouvelée d'une faible quantité d'ammoniac qui réagit mieux que l'azote. Enfin le fer activerait l'absorption et il faut voir dans cette remarque la raison des essais d'azoturation des

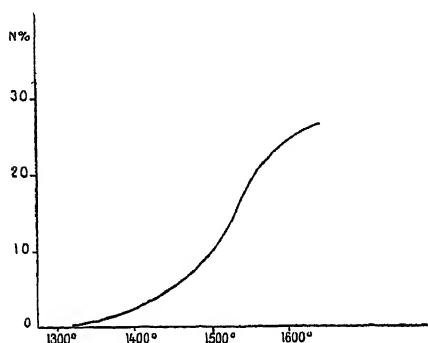


Fig 48

ferro-aluminium qui, à l'état liquide, absorbent violemment l'azote vers  $1200^{\circ}$ , en s'échauffant jusqu'à  $2000^{\circ}$ .

De toutes façons, le choix du four se présente comme des plus délicat et l'on ne peut en tout cas penser aux appareils à chauffage extérieur qui ont pu suffire aux débuts de la cyanamide calcique.

Il faut noter enfin que la réaction de formation du nitrure d'aluminium à partir de l'alumine et du charbon est une réaction nettement réversible.

Si l'azoture reste indécomposé dans l'azote à  $2200^{\circ}$ , et même dans l'arc électrique, il est détruit à plus basse température dans une atmosphère contenant une proportion suffisante d'oxyde de carbone.

Frænckel<sup>(3)</sup> a étudié en détail les conditions de l'azoturation de l'aluminium, il arrive aux conclusions suivantes :

1<sup>o</sup> En chauffant dans un courant d'azote un mélange de 2 parties d'alumine et de 1 partie de carbone, à diverses températures, il a observé au bout de 30 minutes les proportions suivantes d'azote fixé (fig. 48).

$t^{\circ} \text{C}$	N o/o moyen
1350 <sup>o</sup>	0,2 0/0
1400 <sup>o</sup>	3,1
1450 <sup>o</sup>	4,4
1500 <sup>o</sup>	8,0
1550 <sup>o</sup>	19,5
1600 <sup>o</sup>	24,5

La réaction déclanche nettement au-dessus de  $1500^{\circ}$ , mais la vitesse d'absorption de l'azote est indépendante dans ces conditions de la pression au-dessus du mélange en réaction.

2° En chauffant les mêmes mélanges à température constante dans une atmosphère contenant des proportions variables d'oxyde de carbone et d'azote, en remplaçant les mélanges d'alumine et de charbon par des azotures déjà partiellement formés, on peut déterminer à chaque température la relation qui existe entre les gains (ou les pertes, comptées comme gains négatifs) en azote et la concentration de l'atmosphère en oxyde de carbone.

Portant les pourcentages de CO en abscisses, et les gains en ordonnées, il a obtenu les courbes de la figure 49, qui coupent l'axe des abscisses aux points figuratifs des atmosphères en équilibre avec l'azoture.

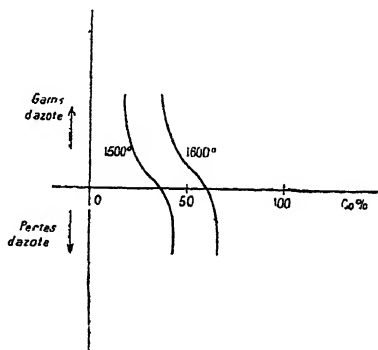


Fig 49.

Les courbes relatives à  $1500^{\circ}$  et à  $1600^{\circ}$  coupent l'horizontale respectivement pour 35 et 60 o/o d'oxyde de carbone ; à ces deux températures, il n'y a plus fixation d'azote au-delà de ces deux taux limites. Pour  $1700^{\circ}$ , on peut encore faire absorber l'azote en présence de 70 o/o de CO, la tolérance pour ce gaz croît donc avec la température comme le faisait prévoir le caractère endothermique de la réaction.

Moldenhauer calculant selon la méthode habituelle les conditions d'équilibre, trouve pour la composition de l'atmosphère en équilibre avec le nitrure les valeurs suivantes, qui sembleraient montrer que l'azoturation est encore plus facile aux températures élevées.

$^{\circ}$ C	CO o/o (vol)
1200°	0,4
1400°	7,6
1600°	25,5
1800°	99,4

## USINÉS A NITRURE

La fabrication du nitrure d'aluminium a été étudiée particulièrement par la Société générale des nitrures à Saint-Jean-de-Maurienne. On a préparé de la sorte en partant de la bauxite et du charbon mai-

gre un produit titrant environ 20 o/o d'azote et dont l'analyse immédiate donne en moyenne

$\text{Al}^2\text{N}^2$ . . . . .	60 o/o
$\text{Al}^2\text{O}^3$ , $\text{Fe}^2\text{O}^3$ . . . . .	30 o/o
C . . . . .	10 o/o

Les essais industriels, jusqu'ici assez malheureux, ne sont connus que d'une façon schématique ; on les a menés presque exclusivement dans un four rotatif où l'on combinait le chauffage par les flammes du foyer avec un réchauffage intense fourni localement par une résistance électrique ou par le passage d'un courant intense dans la charge.

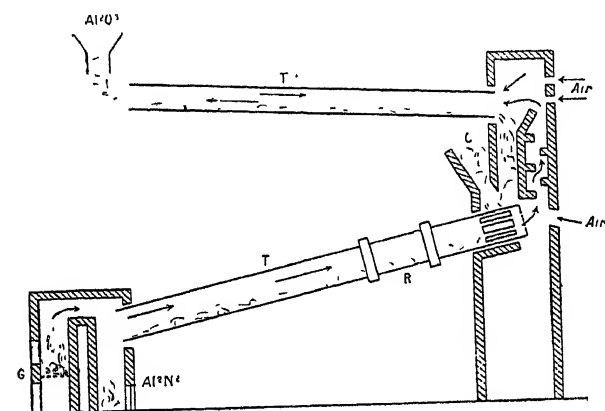


Fig 50

L'oxyde de carbone dégagé était brûlé et servait à l'échauffement préalable des matières premières.

L'appareil se compose d'un gazogène G fournissant de l'azote à 30 o/o environ d'oxyde de carbone, qui se dégage à travers un four tournant T dont la zone R contient la résistance électrique. C'est en ce point que se fait l'azoturation. Porté alors au taux de 70 o/o de CO, et réchauffé par la réaction à  $1800^\circ$ , le gaz vient s'enflammer à l'extrémité supérieure du four tournant (fig. 50).

Il chauffe ainsi la charge contenue dans la trémie C qui alimente les fentes  $f'$  découpées dans l'extrémité du four tournant.

Les flammes passent enfin dans un second four tournant T' alimenté par la charge froide initiale.

On admet ainsi les matières premières en deux endroits :

1° La bauxite, dans le four tournant F', où, grâce à sa circulation en sens inverse des flammes, la température s'élève à  $1500^\circ$  environ ;

2° le coke, admis dans la trémie C, sans réchauffage préalable; il s'y mélange avec la bauxite chaude pour donner une masse à 1 000° environ au moment de l'admission dans le four à réaction.

La charge, en descendant, rencontre au premier quart la zone de surchauffe et y fixe l'azote vers 1 800° en moins de cinq minutes; elle se refroidit en descendant et chauffe méthodiquement le gaz venant du gazogène.

La surchauffe électrique paraît être assurée par le passage du courant dans un faisceau de tiges de charbon noyées dans la paroi du four parallèlement à l'axe et auxquelles le courant serait amené par deux couronnes de la même substance. Il faudrait compter sur un courant d'environ 10 000 ampères sous 200 volts; quant au revêtement du four, il serait constitué par du nitrure.

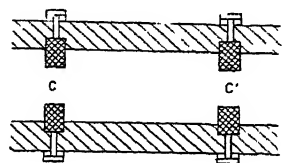


Fig. 51

On a parlé encore du passage du courant amené par les deux couronnes CC' dans la partie de la charge contenue entre celles-ci (fig. 51).

C'est la mise au point de cette partie de l'appareillage qui a donné le plus de peine et il ne semble pas que le problème ait été résolu encore de façon définitive. On paraît se tourner actuellement vers les fours à électrodes, du genre de ceux qui servent à faire la cyanamide, ou mieux le carbure de calcium.

Parmi les variantes qui ont été proposées, une mention toute particulière doit être faite du procédé Shoeld qui emploie un four à carbure clos dans lequel le courant est amené par une électrode centrale E et une couronne de charbon C placée à la partie inférieure. Le fond porte une

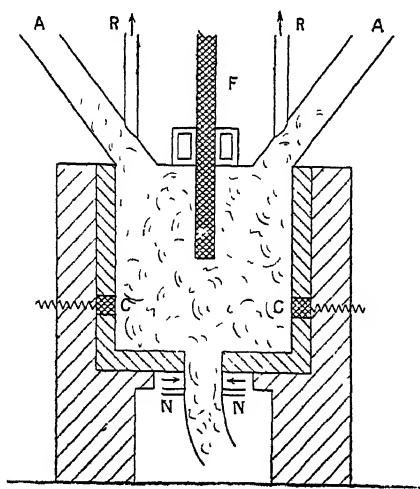


Fig. 52

conduite de vidange qui reçoit le courant d'azote latéralement en N (fig. 52); les gaz résiduels sortent par R.

Deux tuyaux latéraux A permettent l'alimentation du four à l'aide de briquettes cylindriques de 50 millimètres de diamètre, 45 centimè-

tres de haut, formées d'un mélange de 3 parties d'alumine et 1 partie de carbone.

Ces briquettes sont mêlées avec une fois et demie leur poids de noyaux de graphite de 125 à 150 millimètres de diamètre moyen, qui rendent l'ensemble conducteur. On arrive de cette façon à constituer une charge qui s'écoule d'elle-même et rend le travail du four continu.

C'est dans des fours de ce type qu'on a essayé la fixation de l'azote sur des ferro-aluminium ou des ferrosilico-aluminium pulvérisés, titrant par exemple :

Fe : 45 — Al . 55      ou bien      Fe . 20 — Si . 15 — Al . 65

qu'on prépare en partant des bauxites ferrugineuses ou sableuses impropres à l'industrie de l'aluminium.

Les résultats n'ont pas paru toujours satisfaisants ; on a reproché aux nitrures obtenus d'être plus difficilement attaquables par les solutions alcalines et de donner, grâce à leur silicium, un dégagement notable d'hydrogène qui vient diluer le gaz ammoniac dégagé.

*Dépense d'énergie nécessaire* — Comme on l'a vu, la fixation d'une molécule d'azote exige théoriquement 190000 calories soit 6800000 par kilogramme d'azote fixé. Dans la pratique, l'oxyde de fer de la bauxite est en même temps réduit avec absorption de chaleur et l'on perd énormément de calories dans les gaz et les produits solides de la réaction.

Pour la production d'une tonne de nitrure à 25 0/0 d'azote, on doit ainsi compter sur une dépense de 1700000 grandes calories pour la réaction, auxquelles s'ajoutent près de 200000 pour la réduction de l'oxyde de fer, 30000 pour l'échauffement des gaz et 200000 pour le réchauffage des solides de 1000° à 1800° quand ils passent du récupérateur de chaleur dans le four tournant. Au total 2130000 grandes calories.

Comme il faut compter 865 calories par kilowatt-heure et un rendement de 2/3 au plus pour le chauffage électrique, le rendement utile du kilowatt-heure est de 600 calories.

La tonne de nitrure exige donc 3550 kilowatts-heure soit 14200 par tonne d'azote fixé. Quand on passe au cheval-an qui vaut :

$$8600 \text{ heures} \times 0,736 \text{ kilowatt} = 4320 \text{ kilowatts-heure}$$

on arrive à une dépense de :

$$\frac{14200}{4320} \text{ ou } 3,3 \text{ cheval-an par tonne d'azote fixé.}$$

On a trouvé en pratique des chiffres du même ordre, qui s'abaisseraient à 11 000 kilowatts-heure par l'emploi des fours à arc, et même à 8 000 ou 9 000 dans le procédé Shoeld.

La dépense de combustible d'autre part n'est pas très importante : 2,5 à 2,7 tonnes de coke pour la réaction par tonne d'azote, 1,3 tonne d'anthracite dans le gazogène et de toutes façons le procédé serait ainsi supérieur à la synthèse par la cyanamide. Son économie s'améliorerait encore comme on l'a vu par sa conjugaison avec la préparation de l'aluminium.

Mais l'appareil idéal n'est pas encore trouvé.

### BIBLIOGRAPHIE

- (<sup>1</sup>) FICHTER. — *Zeitschrift fur anorg. Chem.*, t. LIV, p. 324 (1907).  
KOHN-ABREST. — *Recherches sur l'aluminium*, Béranger, éditeur.
  - (<sup>2</sup>) SERPEK. — *Zeitschrift fur angew. Chem.*, p. 44 (1914).
  - (<sup>3</sup>) FRÆNCKEL. — *Zeitschrift fur Elektroch.*, t. XIX, p. 362 (1913).
  - (<sup>4</sup>) COUTAGNE — *Revue bibliographique dans la Houille blanche*, p. 318 (1912).
-

## DESSICCATION DU GAZ AMMONIAC

Le gaz fourni par les appareils de décomposition de la cyanamide calcique ou des nitrures n'est pas en général assez sec pour entrer directement dans la constitution des mélanges d'air et d'ammoniac

Concentrations en o/o de NH <sup>3</sup>	Tempé- ra- tures	Tension de NH <sup>3</sup>	Tension de H <sup>2</sup> O	Tension de l'eau pure
32,5	0°	261 mm.	2,5 mm.	4,5 mm
	10°	421	5,0	10,5
	15°	530	7,0	17,5
	20°	648	8,5	22
22,5	0°	111	3	4,5
	10°	180	7	10,5
	15°	225	10	17,5
	20°	280	13	22
20,0	0°	87	3	4,5
	10°	143	7,5	10,5
	15°	185	12,5	17,5
	20°	228	14,5	22
17,5	0°	69	3,5	4,5
	10°	112	8,5	10,5
	15°	143	12	17,5
	20°	181	16	22

employés à la fabrication catalytique de l'acide nitrique Il est donc nécessaire de le dessécher suffisamment pour qu'il ne contienne plus qu'une dizaine de grammes d'eau au mètre cube, correspondant sensiblement, comme on sait, à une pression d'une dizaine de millimètres de mercure.

On réalise facilement cette opération à l'aide d'un simple refroidissement à la température ordinaire La majeure partie de l'eau se condense à l'état de solution ammoniacale saturée, qui retourne aux appareils de distillation et la tension résiduelle de l'eau dans l'atmosphère ammoniacale est réduite à une valeur inférieure à la tension de vapeur de l'eau pure en atmosphère inerte.

Nous donnons ci-dessus, pour justifier cette assertion les tensions de vapeur partielles de la vapeur d'eau et de l'ammoniac en équilibre à diverses températures avec toute une série de solutions ammoniacales que nous rencontrerons par la suite.

Dans les installations de la Nitrogen Products and Carbide Co, dont nous avons déjà décrit les autoclaves, les gaz humides sont envoyés dans un ensemble de condenseurs (fig. 53)  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ , qui fait rétrograder l'excès d'eau à l'état de solution saturée et sur lequel est couplé un distillateur D chargé de renvoyer dans le circuit général le gaz entraîné par le liquide.

L'ensemble forme un dispositif de 13 à 14 mètres de haut et de 8 à 10 mètres carrés de base ; un appareil dessert deux autoclaves.

Les gaz arrivent par un collecteur G de 20 centimètres, au bas de trois cylindres qui contiennent un faisceau multitubulaire de 200 tubes de 4 centimètres, où circule un courant d'eau froide ; ils sont conduits par des chicanes horizontales (en pointillé sur la figure) et parcourent ainsi trois fois la longueur de chaque condenseur. De l'un à l'autre appareil, la jonction est assurée par de courts tuyaux de 40 centimètres de diamètre.

Le premier appareil  $C_1$  a 2 m. 50 de long et 1 m. 40 de diamètre ; il est raccordé au collecteur de gaz par une partie cylindrique H, à axe vertical, de 3 mètres de haut et 1 m. 40 de diamètre. Cette partie

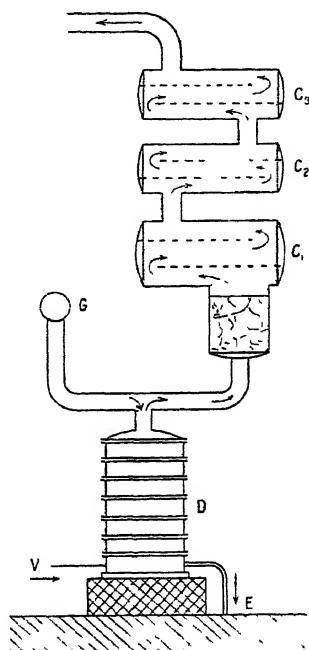


Fig 53.

verticale est remplie d'anneaux en grès destinés à arrêter les projections liquides.

Les deux autres condenseurs  $C_2C_3$  ont même longueur mais un diamètre légèrement inférieur ; ils sont également coupés en trois compartiments par des cloisons horizontales et leur intérieur est garni de 180 tubes.

Les axes de ces trois cylindres sont respectivement à 7, 9 et 11 mètres du sol.

Les eaux condensées venant du collecteur de gaz, ainsi que les liquides qui rétrogradent des condenseurs arrivent au sommet du distillateur.

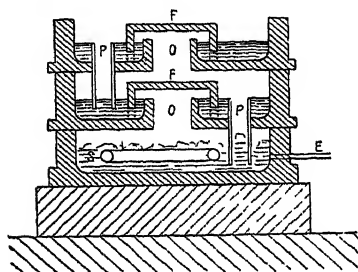


Fig. 54.

Le dernier organe est constitué par un empilement de 9 plateaux de fonte, de 1,25 de diamètre, dont le dernier est couvert d'un dôme relié à la conduite des gaz (fig. 54).

Les 8 plateaux supérieurs sont formés d'une cuvette de 25 centimètres de profondeur, portant en son centre

une ouverture rectangulaire  $O$  de  $55 \times 15$  centimètres et qui est recouverte d'un chapeau de fonte à bords dentelés, destinés à régulariser le barbotage des vapeurs.

Un tube plongeur  $P$  dépassant le fond du plateau de 10 centimètres descend jusqu'au plateau inférieur ; il assure la constance du niveau des liquides et forme joint hydraulique.

Le plateau du fond est plein ; il porte un serpentin perforé  $S$  par lequel on injecte de la vapeur  $V$ , de façon à maintenir la température de la base entre  $100^{\circ}$  et  $101^{\circ}$ .

Les liquides descendant dans le distillateur s'échauffent progressivement et perdent le gaz ammoniac dissous qui rentre dans le circuit gazeux, l'eau évacuée en  $E$ , à la base de la colonne de distillation, titre au plus 0,05 o/o ; il n'en résulte qu'une perte de 0,01 o/o sur le rendement des autoclaves.

A l'usine de Höchst, près de Mayence, on stocke la solution ammo-

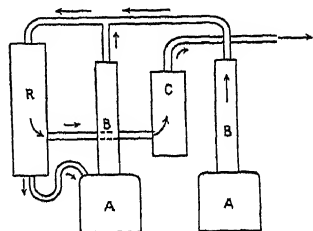
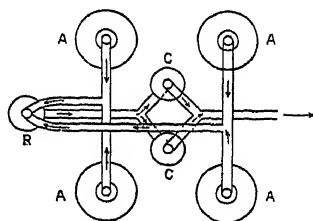


Fig 55

niacale pure à 25 o/o venant d'Oppau, ou les solutions moins pures venant des cokeries dans d'immenses réservoirs sphériques en tôle de 1 000 mètres cubes, surélevés de 5 à 6 mètres au-dessus du sol. De là, le liquide est distribué, dans l'atelier de distillation, entre quatre appareils susceptibles de fournir chacun 20 tonnes de  $\text{NH}^3$  par jour.

Ces distillateurs A (fig. 55) sont formés d'une colonne à plateaux de 15 éléments, sans particularité spéciale, formant un empilement de 4 mètres de haut et de 2 mètres de diamètre. Ils sont surmontés d'une colonne à reflux formant réfrigérant multitubulaire, de 5 mètres de haut et un mètre de diamètre.

Ces quatre unités sont branchées par le haut sur un nouvel appareil à reflux R de 1 m. 50 de diamètre et 5 mètres de haut, qui renvoie aux chaudières les eaux condensées, ce cylindre est garni de poteries que l'on peut en cas de besoin arroser à la soude; enfin tout l'atelier est attelé sur deux condenseurs C multitubulaires, calorifugés, de 2 mètres de diamètre et 5 mètres de haut, placés en parallèle, et refroidis fortement par de l'eau glacée.

On amène ainsi le gaz à la température minima de la canalisation et on évite la condensation d'eau ammoniacale toujours dangereuse pour les conduites en fer.

*Mélange avec l'air* — On peut se proposer de préparer directement le mélange sec d'air et de gaz ammoniac par barbotage de l'air dans la solution.

En Angleterre, on utilise dans ce but le dispositif de Brunner, Mond et Cie, qui a été conçu particulièrement pour la fabrication des vapeurs nitreuses destinées aux chambres de plomb, et qui est par suite à faible débit

Dans cet appareil (fig. 56), la solution ammoniacale à 25 o/o descend dans une tour formée généralement de quatre éléments identiques et dont le compartiment inférieur est réchauffé à 100° par la vapeur tandis que les autres sont refroidis jusqu'à 20° par circulation d'eau.

Chacun des éléments est constitué par une caisse cylindrique de tôle, de 65 centimètres de diamètre et 75 centimètres de haut, portant en son centre un ajutage de 8 centimètres qui dépasse le fond de 30 centimètres; c'est par lui que passe l'air. Un capuchon tronconique en tôle, à base dentelée, force le courant gazeux à barboter dans la solution qui occupe le fond de chaque compartiment. Des trop-plein à siphon permettent le réglage constant du niveau et l'écoulement continu du liquide. Grâce à leur jeu, la solution ammoniacale introduite

par le tuyau A sort complètement débarrassée de son gaz par le dernier trop-plein E.

Une rampe de distribution *e* amène l'eau de refroidissement aux trois serpentins des trois compartiments supérieurs, tandis que la vapeur chauffe par V le compartiment de base.

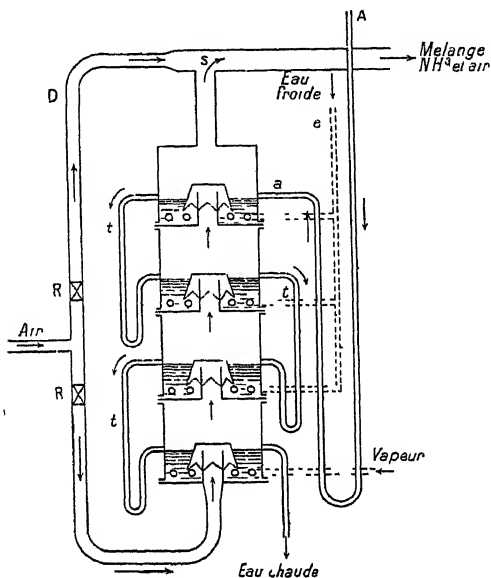


Fig 56.

Quant au courant d'air, filtré au préalable, il est injecté par CC à la base de la tour, et sort chargé de gaz au sommet S, une dérivation réglable par un jeu de robinets R permet de réajuster le mélange à la proportion voulu pour la combustion catalytique de l'ammoniaque (soit 8 o/o environ en volumes de  $\text{NH}_3$ ).

Cette dernière opération est toujours nécessaire, car l'air barbote à la température moyenne de  $20^\circ$  dans une solution à 25 o/o au moins lorsqu'il arrive en haut des compartiments ; il se charge alors d'une quantité de gaz correspondant à une pression partielle de 87 millimètres de mercure (avec 9 mm. 5 de vapeur d'eau).

Les pressions partielles des deux gaz (air et ammoniac) sont donc dans le rapport des nombres

$$760 - 9,5 - 87 = 663,5$$

et

$$87$$

quand la pression est normale, au lieu de :

699 et 91,

exigés pour la synthèse de l'acide nitrique.

L'appareil décrit permet d'obtenir par jour 1000 à 1200 mètres cubes de mélange, contenant 75 kilogrammes de  $\text{NH}_3$ , correspondant à 300 kilogrammes d'acide nitrique fumant.

Pour que le mélange gazeux n'altère pas les appareils de catalyse, il est indispensable qu'il ne contienne que des traces d'hydrogène sulfuré et d'hydrogène phosphoré ; il doit être exempt de poussières et particulièrement d'oxyde de fer.

La plupart du temps, on tâche de partir de cyanamides préparées avec des chaux de bonne qualité, et l'on se résigne aux taux d'impuretés inévitables qu'on ne peut écarter. Mais quand on a des raisons d'enlever les impuretés gazeuses sulfurées, on fait passer le gaz sur de la chaux à demi-éteinte, ou bien on part de solutions ammoniacales obtenues en distillant dans l'eau une solution d'ammoniaque mêlée de chaux.

Pour les dérivés phosphorés, on peut après mélange avec de l'air, utiliser la propriété que possède le charbon végétal préparé pour les masques contre les gaz, de déterminer à 100° la combustion sélective de l'hydrogène phosphoré.

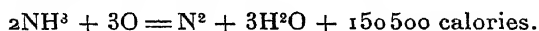
On filtre enfin le gaz à travers des toiles pour retenir les poussières. Ainsi, à l'usine de Höchst, où l'épuration est particulièrement soignée, on fait passer les gaz dans une dizaine de grands réservoirs en tôle, de 3 mètres de diamètre et 5 mètres de haut, au travers desquels sont tendues des toiles. Chaque caisse peut traiter en moyenne 60000 mètres cubes de gaz par jour. Au delà des filtres, il est naturellement recommandé de ne plus employer que des canalisations inoxydables, par exemple en aluminium, pour éviter les poussières de rouille.

---

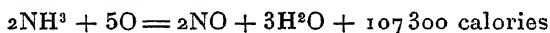
# INDUSTRIE DE L'ACIDE NITRIQUE

## I. — L'ACIDE NITRIQUE PAR L'OXYDATION CATALYTIQUE DE L'AMMONIAC

La combustion de l'ammoniac est une réaction très fortement exothermique. Produite à haute température, aux dépens de l'oxygène ou de l'air, elle donne sans l'emploi d'un catalyseur spécial, un mélange d'azote et de vapeur d'eau, suivant l'équation :

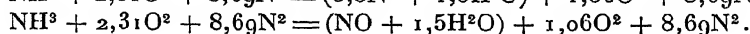
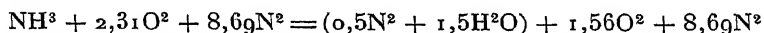


Au contact d'un certain nombre de corps, la réaction est moins brutale, moins exothermique, et l'on obtient du bioxyde d'azote :



Effectuées avec les proportions théoriques d'air et d'ammoniaque, ces deux combustions élèvent la température initiale des gaz de 900° à 1000°. Dans la pratique on emploie toujours un excès d'air qui joue le rôle de réfrigérant et abaisse la température aux environs de 800° dans les appareils industriels ; le mélange qui paraît le plus convenable contient 8,5 o/o environ d'ammoniac en volume, soit 1 de  $\text{NH}^3$  pour 11 d'air.

Les deux réactions s'écrivent alors respectivement, en les rapportant à une molécule de  $\text{NH}^3$ .



Pour calculer l'échauffement provoqué par le dégagement que nous admettrons égal à  $\frac{150500}{2}$  et  $\frac{107300}{2}$  calories, nous prendrons comme chaleurs moléculaires moyennes entre 0° et 900°, les valeurs suivantes rapportées à la molécule-gramme :

$$\begin{aligned}(\text{N}^2) &= 6,88 \\ (\text{O}^2) &= 4,00 \\ (\text{NO}) &= 7,50 \\ (\text{H}^2\text{O}) &= 9,20\end{aligned}$$

La capacité calorifique des deux systèmes résultant des deux modes de combustion est alors :

$$\begin{aligned} 9,19(\text{N}^2) + 1,56(\text{O}^2) + 1,5(\text{H}^2\text{O}) &= 83,3 \\ 8,69(\text{N}^2) + 1,06(\text{O}^2) + 1,5(\text{H}^2\text{O}) + (\text{NO}) &= 85,8 \end{aligned}$$

Appelant  $T$  la température finale,  $t$  la température initiale et négligeant les pertes par rayonnement, on a sensiblement :

Pour la combustion brutale :

$$T - t = \frac{75150}{85,3} \text{ ou } 900^{\circ}.$$

Pour la combustion catalytique :

$$T - t = \frac{53650}{83,3} \text{ ou } 625^{\circ}.$$

Comme la combustion catalytique doit s'effectuer en pratique aux environs de  $850^{\circ}$ , on doit réaliser la condition :

$$850 - t = 625^{\circ}$$

d'où  $t = 225^{\circ}$ . Il est donc nécessaire de réchauffer les gaz avant leur arrivée sur le catalyseur, d'autant que le rayonnement des appareils tend à les refroidir. La combustion complète qui accompagne toujours la production de bioxyde d'azote tend d'ailleurs à élever la température de quelques degrés ( $3^{\circ}$  environ par chaque pour cent d'azote perdu).

Cette combustion catalytique de l'ammoniac se fait avec une extrême rapidité, à tel point que dans certains catalyseurs industriels, le mélange gazeux ne reste pas deux millièmes de seconde au contact du corps actif, tout en donnant cependant lieu à une transformation presque intégrale de l'ammoniac en oxyde azoteux.

Jusqu'à ces derniers temps, on avait uniquement employé comme catalyseur le platine, mais les Allemands ont à peu près mis au point l'oxydation sur oxyde de fer, associé à l'oxyde de chrome et activé par un peu d'oxyde de bismuth. C'est ainsi qu'ont été équipés les nouveaux ateliers d'Oppau. De même, en Angleterre, Maxted a préconisé l'emploi de fer activé par d'autres métaux, généralement déposés à l'état d'oxydes. Pour des durées de contact de un à deux centièmes de seconde, il observe les rendements suivants de transformation, à la température optima :

Fer pur . . .	83,5 o/o	Fer et antimoine .	82,5 o/o
Fer et bismuth .	94,6	Fer et uranium .	82,0
Fer et cuivre . .	92,0	Fer et plomb . .	81,8
Fer et cérium . .	90,0	Fer et manganèse	79,0
Fer et tungstène .	89,3	Fer et zinc . . .	67,0
Fer et thorium .	87,3	Fer et calcium . .	64,0
Fer et potassium.	83,0		

Pour le plomb, le rendement est à peu près indépendant de la durée de contact, tandis que le fer pur, au contraire, y est très sensible. Il ne semble pas cependant qu'une installation industrielle ait exploité ces catalyseurs.

### CATALYSE SUR PLATINE-

La combustion catalytique de l'ammoniac sur platine commence à être bien connue et nous allons l'étudier en détail.

Quand on envoie un mélange d'air et d'ammoniac sur du platine chauffé, la majeure partie de l'azote passe, dans les conditions les plus favorables, à l'état de bioxyde d'azote; une faible portion reste inaltérée; le complément à 100 o/o est ramené à l'état d'azote libre, soit par décomposition du gaz ammoniac lui-même, soit par combustion brutale, soit par réaction du bioxyde d'azote sur l'ammoniac non transformé. Quand le passage des gaz dans la partie chaude de l'appareil est rapide, les pertes d'azote sont pratiquement supprimées.

D'une façon générale, un catalyseur au platine nouvellement mis en service n'atteint pas de suite son rendement maximum; il a besoin d'être formé; mais, peu à peu, il atteint son régime optimum, pour décliner ensuite. C'est alors que se manifeste l'action des impuretés inévitables du gaz, qui l'altèrent, soit à cause de transformations de structure (cristallisation, diminution de porosité, ...), soit à cause d'un véritable empoisonnement.

Ainsi, un catalyseur industriel donnait les rendements optima suivants, aux différentes époques de sa vie :

Age	Rendements
0 jours	94,4 o/o
12	96,1
20	93,8
25	92,8
37	90,7
45	90,1
59	88,0

Cet appareil travaillait avec des gaz impurs. Quand on emploie l'ammoniac synthétique, exempt de dérivés carbonés, sulfurés et phosphorés, la durée du platine est considérablement augmentée, et au bout de plusieurs mois on est encore au voisinage immédiat du rendement optimum, à condition d'éviter les poussières par une filtration soignée

La façon dont le rendement en oxyde d'azote dépend des facteurs du phénomène a été étudiée par MM. Pascal et Decarrière. On peut rapporter les résultats essentiels de la façon suivante :

Dans un plan horizontal de référence, nous prendrons pour abscisses les proportions d'ammoniac en volume  $v$ , comme ordonnées les températures  $t$ , et, aux points R correspondant aux conditions des diverses expériences, nous porterons sur une verticale (perpendiculaire au plan de référence) une longueur RM proportionnelle aux rendements observés. Le lieu des extrémités M des segments ainsi tracés

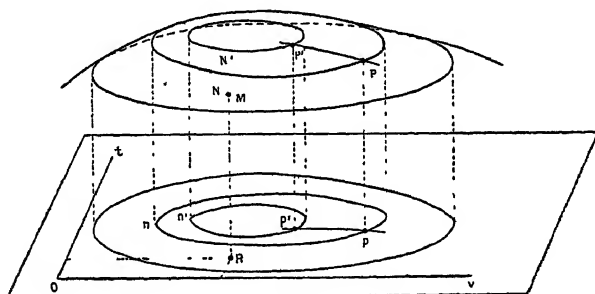


Fig 57

sera une surface, dite « surface de rendement » (fig. 57). Pour la représenter facilement, nous projetterons sur le plan de référence ses lignes de niveau  $NN'$ , qui représentent les lieux des points d'égal rendement. L'ensemble des courbes ainsi tracées donnera la cartographie complète des essais et permettra de calculer par interpolation le rendement de la catalyse pour une température et une concentration en ammoniac données. Il suffira d'admettre que les lignes de plus grande pente  $PP'$  (normales aux lignes de niveau dans l'espace et en projections) sont assimilables à des droites.

Les expériences ont porté sur du platine ayant les formes suivantes :

1° Boules formées de lames légèrement froissées de un centième de millimètre d'épaisseur.

2° Lames de même épaisseur formant « carton ondulé » (forme adoptée en France pendant la guerre et préconisée par Ostwald).

3° Toiles de platine de fils moyens, ayant 0 mm. 05 de diamètre comme pour les catalyseurs anglo-saxons et allemands.

4° Tampon de fils extrêmement fins (0 mm. 02).

5° Mousse de platine sur support de sulfate de magnésium, comme dans la fabrication par contact de l'anhydride sulfurique (procédé Grillo-Schröder)

Les résultats généraux ont été les suivants :

1° Le mélange gazeux ne réagit avec une vitesse appréciable qu'au-dessus d'une certaine température  $t_0$  qui dépend de la forme donnée au platine, et non du titre des gaz ou de la durée de contact. On a trouvé pour les valeurs de  $t_0$  :

Lames ondulées . . . . .	$t_0 = 145^0$
Lames froissées . . . . .	170 <sup>0</sup>
Toile de platine de 0 mm 05 . . . . .	240 <sup>0</sup>
Tampon de fils de 0 mm 02 . . . . .	> 240 <sup>0</sup>

La température d'amorçage croît donc en même temps que la courbure de la surface du catalyseur.

2° Dans les limites où l'on a opéré, la diminution de la durée de contact avec le platine paraît augmenter à peine le rendement optimum. Ainsi, avec le catalyseur Ostwald travaillant au contact pendant cinq centièmes de seconde, le rendement optimum est de 96,1 0/0 ; il est encore de 96,3 0/0 quand cette durée de contact atteint six dixièmes de seconde.

3° Aux vitesses de passage expérimentées, il existe pour la température, et le titre en gaz ammoniac un intervalle dans lequel le rendement de l'oxydation diffère très peu de sa valeur maxima. Ce rendement baisse régulièrement et assez vite dès qu'on s'écarte de cette zone ; au-dessus de 900° il est négligeable, il augmente quand la courbure du catalyseur diminue, ainsi que nous le détaillerons par la suite

4° Au moins dans le cas du catalyseur formé par des boulettes de platine, l'enrichissement de l'air en oxygène améliore légèrement le rendement, son appauvrissement le fait baisser ; il semble qu'il y ait un optimum pour un gaz à 25 0/0 d'oxygène.

5° L'ammoniac non transformé en oxydes d'azote est, dans presque tous les cas, intégralement perdu à l'état d'azote, à cause sans doute de la faible vitesse de passage adoptée dans toutes les expériences. Dans la pratique industrielle, où le gaz circule à très grande vitesse, un peu d'ammoniac traverse le catalyseur sans altération et se retrouve à l'état de nitrate ou de nitrite déposé dans la canalisation.

Au laboratoire cependant, cette conservation de l'ammoniac en nature s'observe dans deux cas :

Celui, peu intéressant pour la pratique, des températures inférieures à  $350^{\circ}$ , et des faibles vitesses de passage, lorsque la chaleur de la réaction ne suffit pas à maintenir d'elle-même la température du catalyseur ; la proportion d'ammoniac inaltéré peut alors dépasser 60 o/o.

En second lieu, le cas du catalyseur alvéolaire d'Ostwald, qui laisse passer de l'ammoniac quand le titre des gaz augmente, et quand la température baisse, mais qui le transforme complètement dans la zone du rendement maximum.

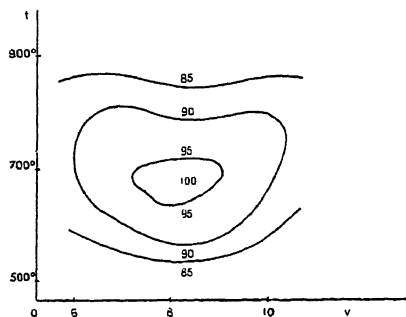


Fig 58

L'examen des courbes de niveau des surfaces de rendement conduit aux remarques suivantes :

1° Pour les boulettes de platine (fig 58) ces courbes dessinent une série de lignes fermées allongées dans le sens de l'axe des concentra-

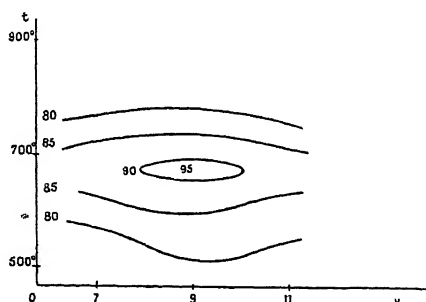


Fig. 59

tions, et elles entourent un point culminant, correspondant au rendement de 100 o/o, qu'on atteint pour une température de  $645^{\circ}$  et une proportion d'ammoniac égale à 8 o/o en volume. C'est la forme de catalyseur pour laquelle les erreurs de titre du gaz ont l'effet le moins nuisible.

2° Dans le cas des fils de diamètre moyen, formant cinq couches de toiles, les courbes sont analogues aux précédentes, mais plus étirées dans le sens de l'axe des concentrations ; elles se ferment incomplète-

ment dans la zone des faibles concentrations ; le rendement optimum n'est que de 95 o/o, atteint pour un titre de 9 o/o et à la température de 675° (fig. 59).

3° Pour les fils très fins, sous forme de tampon, on atteint encore un rendement optimum de 96 o/o, mais seulement à 720° (fig. 60), les courbes d'égal rendement se sont ici largement ouvertes vers la gauche.

4° Enfin, avec la mousse de platine, l'étirement des courbes s'accroît beaucoup ; les zones favorables (fig. 61) s'étendent cette fois à toute l'échelle des concentrations, mais le rendement optimum n'est que de 80 o/o

au plus. Il est atteint à 775° seulement. Cette forme de platine, qui convient si bien à l'oxydation catalytique de l'anhydride sulfureux, ne donne donc que de mauvais résultats dans la synthèse de l'acide nitrique.

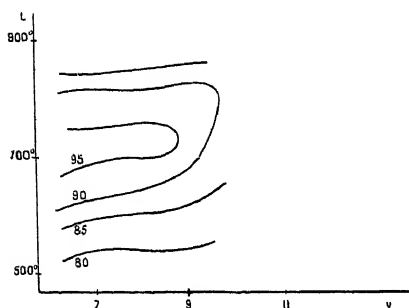


Fig. 60

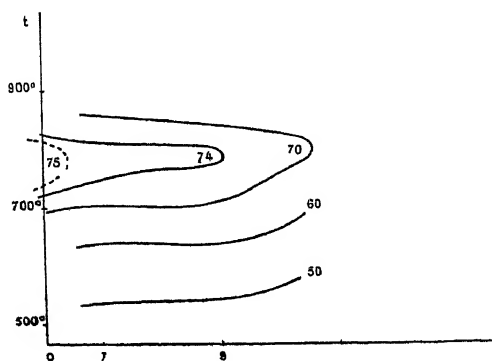


Fig. 61

Le résultat le plus net de ces essais est la mise en évidence du rôle de la courbure de la surface du platine. Au fur et à mesure qu'elle augmente, la température optima monte régulièrement de 650° à 775°, le titre en ammoniac joue un rôle plus effacé, mais en même temps le rendement de la catalyse baisse.

## INFLUENCE DES IMPURETÉS CONTENUES DANS LES GAZ

Jusqu'à présent nous n'avons considéré que la combustion du gaz ammoniac pur, tel qu'il est donné, par exemple, par le procédé Haber. Mais en pratique, le gaz contient souvent de l'hydrogène sulfuré ou phosphoré, de l'acétylène, comme dans le cas de l'ammoniac de la cyanamide ; de l'hydrogène sulfuré ou de l'acide cyanhydrique, dans le cas de l'ammoniac du gaz de houille.

Ces impuretés influencent nettement le rendement. Sans doute, les dérivés cyanés paraissent brûler aussi nettement que l'ammoniac et leur azote se transformerait en oxydes récupérables, mais les autres impuretés modifient le régime thermique, abaissent le rendement de la catalyse et altèrent peu à peu le catalyseur. Au cours des recherches auxquelles il a été fait précédemment allusion il a même été constaté que la présence simultanée de plusieurs impuretés avait un effet parfois inattendu et en désaccord avec ce qu'aurait pu faire prévoir l'étude préalable de chaque impureté considérée isolément.

*Action de l'hydrogène sulfuré.* — Les mélanges gazeux industriels, préparés à partir de la cyanamide, contiennent en moyenne 0,002 o/o d'H<sub>2</sub>S en volume ; comme nous allons le voir son rôle nocif

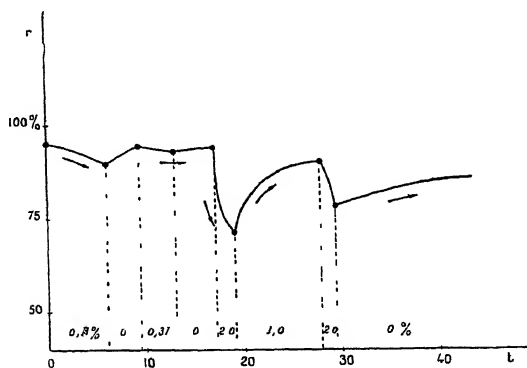


Fig 62.

a été particulièrement exagéré. L'empoisonnement du platine est faible et momentané, peu de temps après la suppression de l'impureté, le métal reprend à peu près ses qualités primitives et d'autant plus vite que l'empoisonnement a été moins prolongé ou provoqué par une dose plus faible.

Quand on réduit la proportion de l'impureté, le rendement s'améliore, mais à la longue le catalyseur se fatigue cependant et ne retrouve plus jamais ses qualités initiales.

Voici comme exemple une série d'empoisonnements interrompus, avec leur effet sur le rendement; ils portent sur une masse de 2 grammes de platine.

Temps	Rendements	Teneurs en H <sup>2</sup> S
0h	95,3	0,11 0/0
0h 10 <sup>m</sup>	95,4	
6 20	91,3	
9 20	95,3	
12 30	93,7	0,37
16 50	93,8	0
17	77,8	2,0
19 05	73,1	
22 15	86,4	1,0
25 15	90,3	
27 45	90,0	2,0
29 0	79,4	
34 0	82,6	0
44 0	86,2	

La figure 62 en représente l'histoire.

*Action de l'acétylène* — Les gaz de la cyanamide sortant des gazomètres contiennent souvent jusqu'à 0,02 0/0 en volume de cette impureté. Au premier abord, l'acétylène paraît ne devoir agir que comme agent thermique, car sa chaleur de combustion considérable réchauffe notablement le catalyseur,

C'est ainsi que sur un appareil industriel on a relevé les températures suivantes en fonction du taux d'acétylène.

C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> (en vol)	Température
»	786°
0,020 o/o	792°
0,052	800°
0,098	820°
0,126	845°
0,176	860°
0,245	900°

Mais on constate bientôt une baisse de rendement beaucoup plus rapide que pour l'hydrogène sulfuré, et qui paraît tenir à une altération durable et profonde du platine. On ne peut plus revenir aux rendements initiaux quand on supprime l'impureté ; bien mieux la dépréciation du catalyseur semble s'accroître à la longue même quand la cause déterminante a cessé d'agir, contrairement à ce qui se passe avec l'hydrogène sulfuré.

Voici en effet les résultats d'un cycle d'empoisonnement :

Temps	Rendements	C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> o/o en volumes
0 <sup>h</sup>	91,2	0,19
0 <sup>h</sup> 10 <sup>m</sup>	94,1	
20	92,8	0
26	91,4	0,44
32	87,8	
38	72,3	0
1 18	71,9	
3 18	71,4	0,44
3 24	70,6	
7 24	70,4	0
8 24	66,7	0,19
9 54	6,50	0
14 24	65,2	

La courbe 63 représente le phénomène.

Il n'y a donc pas correspondance entre le taux d'acétylène et le rendement mais une dépréciation progressive du platine, déclenchée par l'empoisonnement initial et qu'accélère chaque nouvel apport d'acétylène. La cause paraît tenir à une cristallisation du métal que l'on constate nettement.

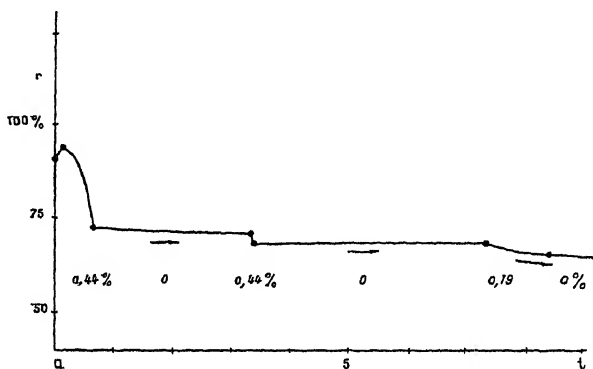


Fig. 63.

*Action de l'hydrogène phosphoré.* — Il y a tout au plus quelques traces d'hydrogène phosphoré dans les gaz industriels, et c'est fort

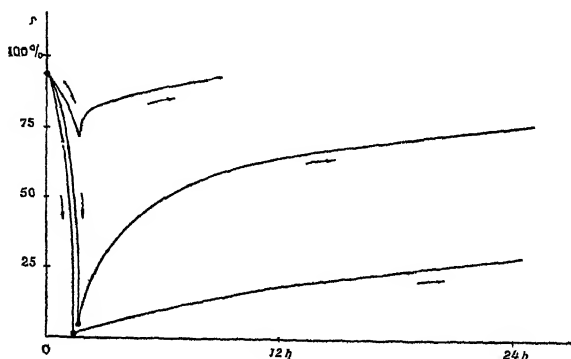


Fig. 64.

heureux, car ce corps est le poison spécifique du platine dans l'oxydation catalytique de l'ammoniac.

À la dose d'un cinquante millième pour cent (0,00002 o/o) soit  $0\text{ cm}^3$  20 au mètre cube son action est déjà sensible, et l'empoisonne-

ment est assez profond pour que le retour au régime normal soit presque impossible. Voici quelques courbes d'empoisonnement suivi de régénération spontanée plus ou moins lente :

Temps	Rendements — 1° avec PH <sup>3</sup> (en volumes)		
	0,1 0/0	0,02 0/0	0,00002 0/0
0 <sup>h</sup>	93,8 0/0	93,8 0/0	93,8 0/0
1 1/2	3,3	3,9	71,5
	2° sans PH <sup>3</sup>		
1 1/2	3,3	3,9	75,5
4	»	40	80,5
14	»	65	»
24	28,0	79,5	»

La figure 64 résume ces déterminations.

*Action des mélanges de gaz.* — L'addition d'acétylène à l'hydrogène phosphoré n'empêche pas l'empoisonnement par ce dernier, ni d'ailleurs la régénération lente du catalyseur par un gaz pur, mais la fatigue propre due à l'acétylène se superpose à l'intoxication phosphorée.

Par contre, l'hydrogène sulfuré, si peu toxique par lui-même a une action remarquable sur l'action des deux autres gaz.

Ainsi les doses d'acétylène qui fatiguent le platine ont leur action neutralisée par le dixième de leur volume d'hydrogène sulfuré. Même au taux de 0,5 0/0, l'acétylène mêlé de 0,05 0/0 de H<sup>2</sup>S ne fait baisser le rendement que de 96 à 93 0/0. La présence simultanée de ces deux impuretés dans les gaz industriels, et dans le rapport indiqué, empêche de considérer l'acétylène, malgré sa toxicité propre, comme la cause principale de la détérioration des catalyseurs industriels.

Cette action protectrice s'exerce également vis-à-vis de l'hydrogène phosphoré. Une expérience le démontrera.

Partant d'un mélange d'air et d'ammoniac contenant comme impuretés :

$C^2H^2$	. . .	0,38000	0,0	en volumes
$H^2S$ .	. . .	0,03000		
$PH^3$ .	. . .	0,00000		

on a observé les rendements suivants en supprimant certains des constituants.

Temps	Rendements
0 h.	93,8
4 h.	89,1

on coupe  $C^2H^2$  et  $H^2S$

5 h 30 m	74,4
----------	------

on rétablit  $C^2H^2$ ,  $H^2S$  ;  $PH^3$  toujours présent

7 h.	85,9
------	------

on coupe  $H^2S$  seul

8 h. 30 m	70,9
-----------	------

on rétablit  $H^2S$  et enlève  $C^2H^2$

10 h.	80,8
-------	------

L'hydrogène sulfuré, seul, a un effet protecteur vis-à-vis des autres impuretés, particulièrement efficace dans le cas de l'acétylène, un peu atténué mais particulièrement heureux vis-à-vis de l'hydrogène phosphoré qui reste le poison à redouter. C'est sans doute à ce dernier qu'il faut attribuer les extinctions subites de toute une batterie de catalyseurs, observée parfois dans les usines à acide nitrique synthétique par la cyanamide, et qui correspondent à l'afflux d'une vague de gaz contaminée par des impuretés phosphoreuses. On notera qu'en absence de gaz sulfhydrique, un poids de phosphore de calcium de 1 gramme suffit pour contaminer la charge d'un autoclave à production d'ammoniaque.

La baisse de rendement de la catalyse oxydante peut encore dépendre des impuretés contenues dans le métal catalyseur, ou déposées à sa surface.

Ainsi de faibles traces de palladium, de l'ordre de 0,5 0/0 paraissent abaisser le rendement de 50 0/0, bien que le palladium catalyse la réaction aussi bien que le platine, et que 1 0/0 de palladium fasse déjà retrouver au platine ses qualités habituelles.

De même les matières grasses, les poussières, et en particulier les poussières de fer ou d'oxyde, abaissent notablement le rendement en gênant le contact du gaz et du platine, ou en se substituant comme catalyseurs à ce dernier. Aussi évite-t-on de toucher directement avec les mains les toiles de platine au moment du montage des convertisseurs et recommande-t-on de les dégraisser et de les laver à l'acide chlorhydrique pour enlever toute souillure et dissoudre la rouille ou le fer laissés par la filière lors de l'étirement des fils.

*Régime de marche des catalyseurs.* — Comme nous le verrons par la suite, la plupart des catalyseurs employés actuellement sont chauffés uniquement par la chaleur de réaction, qui se concentre sur eux grâce au calorifuge, grâce au rayonnement des parois de l'enveloppe vers l'intérieur, grâce encore à l'emploi d'échangeurs de chaleur. La température de régime permanent est donc, pour un appareil donné, uniquement fonction de la chaleur dégagée par la réaction, c'est-à-dire de la teneur en ammoniac du mélange gazeux initial.

Ainsi, dans les appareils industriels utilisant les catalyseurs du type Ostwald, la température dépend de la façon suivante de la composition des gaz, pour un calorifuge donné.

$\text{NH}_3$ en vol.	$^{\circ}\text{C}$
—	—
5,86	645
6,81	715
7,20	750
7,37	755
7,63	780
7,80	790
8,04	805
8,32	830
8,51	840

Grâce à cette relation  $\varphi(t, c) = 0$  reliant la concentration en ammoniac et la température du catalyseur, le rendement d'un convertisseur Ostwald ne dépend plus que d'une seule variable indépendante : la concentration en ammoniac, ou la température.

Par les procédés déjà indiqués, MM. Pascal et Decarrière ont cependant, en dehors de l'appareil industriel, déterminé la surface de rendement totale d'un catalyseur Ostwald, au début de son fonctionnement. Elle est représentée (fig. 65) par ses lignes de niveau et l'on peut écrire l'équation de cette surface  $S(c, t, r) = 0$   $r$  étant le rendement.

Coupons cette surface par le cylindre  $\varphi(t, c) = 0$  dont les génératrices sont parallèles à l'axe des rendements, c'est-à-dire perpendiculaires au plan de référence. Sa trace CC' sur le plan de figure se confond avec la projection sur ce plan de l'intersection des deux surfaces considérées.

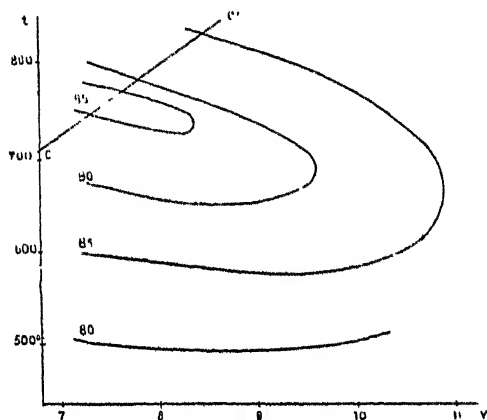


Fig. 65.

Tous les points de cette intersection satisfaisant à la fois aux conditions thermiques de marche industrielle :  $\varphi(t, c) = 0$  et aux conditions

de rendement du type particulier de catalyseur :  $S(c, t, v) = 0$ , sera la « ligne caractéristique » du convertisseur industriel. On pourrait la déterminer de façon identique pour chaque type d'appareil.

La projection R de cette caractéristique sur le plan des coordonnées perpendiculaire à l'axe des températures donne la relation entre le rendement et la concentration

en ammoniac; la projection R' sur le plan perpendiculaire donne la relation entre le rendement et la température.

La projection R présente la forme de la courbe II de la figure 66; il y a un maximum de rendement égal à 95,7 o/o pour 7,4 o/o d'ammoniac en volume; la courbe R' a une allure tout à fait analogue.

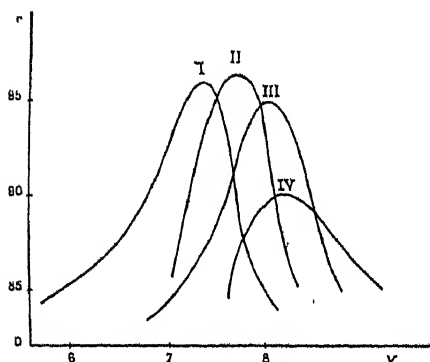


Fig. 66.

Ces courbes sont en complet accord avec les mesures faites à l'usine, en prenant les valeurs optima correspondant à des gaz purs, à différentes époques de la vie du catalyseur

Ces déterminations sont groupées dans la figure 62 sous la forme des courbes I, II, III, IV, dont les maxima sont ainsi caractérisés :

Age	Courbe	Rendement maxim.	Concentration optima
0 jour	I	96 0/0	7,4 0/0
12 —	II	96,5	7,8
30 —	III	94	8,1
60 —	IV	90	8,2

Nous retrouvons donc sur cet exemple industriel, une illustration des résultats déjà indiqués : relèvement initial du rendement, suivi d'une baisse progressive. En même temps, le catalyseur devient plus tolérant avec l'âge pour les fortes doses en ammoniac et travaille par suite à une température plus élevée pour donner le rendement maximum.

*Stabilité de la marche.* — La connaissance de la courbe R' qui relie le rendement et la température d'un appareil donné est indispensable quand on veut se faire une idée de la stabilité de sa marche et des conditions dans lesquelles doit se faire l'allumage.

Dans le cas particulier qui nous occupe cette courbe présente à peu près la même forme que la courbe R déjà tracée, avec un maximum très apparent vers 760° (fig. 67)

Supposons alors pour simplifier que le calorifuge fonctionne de façon parfaite, autrement dit, admettons que la réaction soit adiabatique.

Supposons aussi que la production d'azote libre sur le platine soit négligeable, et que pendant les changements de régime la baisse de rendement soit due à la combustion incomplète de l'ammoniaque. Ces conditions sont assez bien réalisées par les convertisseurs du type Ostwald.

Traçons alors dans le plan de la courbe R, la courbe D qui donne l'élévation de température du mélange brûlé en fonction de la fraction d'ammoniac transformé en oxydes d'azote. A chaque concentration  $c$

en ammoniac des gaz initiaux correspondra une courbe D, d'ailleurs pratiquement confondue avec une droite, et qui passe par l'origine O. Nous l'appellerons la « directrice » correspondant à la concentration  $c$ . Ainsi, pour le mélange habituel à 8,5 o/o de  $\text{NH}_3$ , la directrice joindra l'origine au point déjà indiqué plus haut :  $t = 695^\circ$ ,  $r = 100$  o/o. Elle sera plus inclinée vers le bas pour une teneur plus élevée en ammoniac.

Si l'on part d'un mélange initial réchauffé à la température  $t_0$  avant la catalyse, les gaz de la combustion auront une température donnée par la parallèle  $O'D'$  à la directrice OD, et qui passera par le point  $O'$  d'abscisse  $t_0$ .

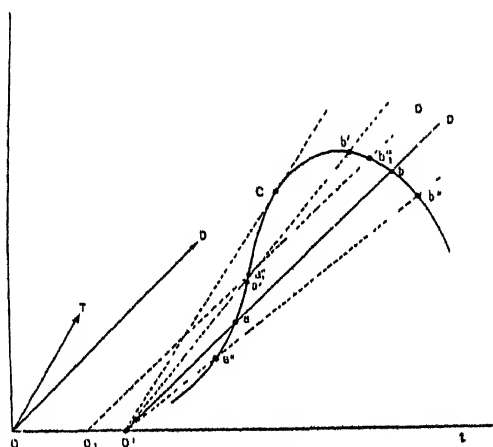


Fig. 67.

La droite  $O'D'$  coupe en général la courbe de rendement en deux points  $a$  et  $b$ . En chacun d'eux la chaleur de la réaction est juste suffisante pour maintenir constante la température qui donne le rendement correspondant. Ce sont donc les points figuratifs de deux ordres de marche possibles pour l'appareil. Pour une autre teneur en ammoniac, les points figuratifs se déplaceront en  $a'b'$  ou  $a''b''$  par basculement de la droite  $O'D'$ . Pour une autre température des gaz au moment où ils atteignent le catalyseur, ces points occuperont par exemple les positions  $a''_1 b''_1$  obtenus par translation de  $O'D'$  en  $O_1D_1$ .

Pour une même température initiale des gaz, la tangente à la courbe  $R'$  donnera en  $c$ , par la directrice correspondante  $T$ , le taux minimum d'ammoniacque au-dessous duquel la réaction ne pourra s'entretenir d'elle-même.

Il faut remarquer que, des deux domaines appartenant sur la courbe aux points  $a$ ,  $b$  de part et d'autre, du point de contact  $c$  de la tangente, un seul correspond à un fonctionnement stable. Si, en effet, pour une raison quelconque, la concentration en ammoniac vient à changer, la variation de température corrélative a pour effet une variation de rendement donné par la courbe  $O'D'$ ; elle accentuera la perturbation aux environs de  $a$ , tandis qu'elle la compensera aux environs de  $b$ . Si par exemple la teneur en ammoniac baisse, la droite  $O'D'$  se relève,  $a$  et  $b$  en font autant. Le régime possible correspond donc à une température plus élevée pour les faibles rendements du domaine de  $a$ , à une température plus faible pour les rendements correspondant à  $b$ . Or l'abaissement du titre ne peut qu'abaisser la

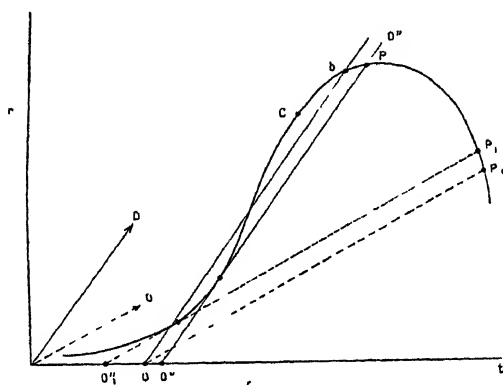


Fig. 68.

température du convertisseur. Le système dérangé de son équilibre s'en écartera donc de plus en plus s'il était dans les conditions représentées par le point  $a$ ; il s'en rapprochera de lui-même s'il était dans les conditions correspondant à  $b$ .

Pour provoquer le départ de la catalyse, il faut allumer le catalyseur par un chauffage préalable, en l'amenant à une température convenable  $O''$ . La courbe des échauffements  $O''D''$ , décrite pendant la mise en train de  $O''$  vers  $D''$ , part du point d'allumage, parallèlement à la directrice du mélange initial (fig. 68). Mais pendant les premières minutes de la mise en train et la montée progressive du rendement, l'allumage n'aura donné de régime stable que si cette courbe  $O''D''$  rencontre d'abord la portion de la courbe  $R'$  située à droite du point  $c$ . Dans l'allumage au chalumeau des convertisseurs Ostwald en particulier, on coupe en effet le jet de flamme dès qu'on voit le catalyseur se suffire à lui-même. Il faudra donc le réchauffer au moins à

la température  $O''$  d'où l'on peut mener à la courbe  $R'$  une tangente parallèle à la directrice correspondante. Le rendement stable que l'on atteindra sera alors celui figuré par le point  $P$  (fig. 64).

En cessant de faire agir la source chauffante, la température des gaz à l'arrivée sur le platine reprendra la valeur normale  $O'$ , et tout en conservant la stabilité, on réalisera le rendement normal représenté par  $b$ .

L'allumage peut être facilité par l'élévation momentanée du taux en ammoniac, ce qui revient à rabattre la directrice vers le bas en  $D'$ . Il suffit alors de chauffer à une température  $O''$ , inférieure à celle de tout à l'heure, mais on diminue notablement le rendement de départ, qui est celui du point  $P$ , pendant l'allumage, du point  $P'$ , quand celui-ci est coupé. Il suffira, l'allumage effectué, de rétablir lentement le titre normal pour arriver à une marche avantageuse.

Quand l'appareil est en train dans la zone de stabilité, le régime régulier se maintient s'il ne survient pas de fortes perturbations dans l'appareillage. Un refroidissement inattendu, provenant d'une panne des souffleurs, une baisse accidentelle du taux en ammoniac risqueront en effet de rapprocher le point  $b$  du point de contact de la tangente, par suite du déplacement de la droite  $O'D'$  soit vers la région des basses températures, soit vers le haut de la figure. Le point figuratif se rapprochera ainsi de la zone d'instabilité et le catalyseur sera menacé d'extinction.

De même un excès de vitesse du courant gazeux, qui déplace la courbe de rendement, vers les températures croissantes risquera de « souffler » le catalyseur.

Il peut donc parfois y avoir intérêt à rejeter le point  $b$  aussi loin que possible du point  $c$ , c'est-à-dire sacrifier un peu le rendement d'oxydation à la stabilité de marche.

*Catalyseurs en toiles de platine.* — Tout ce qui précède est particulièrement vrai du catalyseur Ostwald, qui paraît avoir été le plus étudié, mais on possède quelques renseignements généraux sur le fonctionnement industriel des toiles de platine dans la catalyse oxydante de l'ammoniaque.

Ce qui importe particulièrement avec ces catalyseurs de minceur extrême, c'est la durée de contact du gaz avec le platine, qui doit être suffisante pour que tout l'ammoniac s'oxyde par catalyse.

On peut à ce point de vue calculer de la façon suivante le temps pendant lequel le gaz reste contenu dans l'espace réservé au catalyseur (le calcul est indépendant de la forme de celui-ci).

Soit  $p$  le poids d'ammoniac oxydé par unité de temps, à la tempé-

rature 0, et par unité de surface du catalyseur, comptée transversalement au courant gazeux. Soit enfin  $e$  l'épaisseur de la couche de catalyseur,  $\sigma$  la fraction moyenne de sa section transversale qui est libre de remplissage et par laquelle passe le courant gazeux.

Si  $d$  est la masse spécifique du gaz ammoniac à 0°, le volume brûlé par unité de temps est

$$\frac{p}{d}$$

le volume de gaz (air +  $\text{NH}_3$ ) employé par unité de section est sensiblement, comme on l'a vu :  $v = \frac{12p}{d}$  ; avec l'unité de longueur choisie,  $v$  est la vitesse du courant gazeux froid dans la conduite coupée transversalement par le catalyseur.

Après réchauffage, le gaz occupe un volume :  $v(1 + \alpha\theta)$  et traverse le catalyseur à vitesse accrue par le rétrécissement de l'espace libre qui lui est laissé.

La vitesse doublement accélérée par ces deux causes devient :

$$v' = \frac{v}{\sigma} (1 + \alpha\theta)$$

de sorte que la durée de séjour dans l'espace de hauteur  $e$  occupée par le catalyseur est donnée par la relation :

$$e = v't, \quad \text{d'où} \quad t' = \frac{e\sigma}{v(1 + \alpha\theta)} = \frac{e\sigma d}{12p(1 + \alpha\theta)}.$$

Quand on rapporte cette vitesse au poids  $P$  d'acide nitrique formé, en vertu de la relation :

$$\frac{p}{P} = \frac{(\text{NH}_3)}{(\text{NO}_2\text{H})} = \frac{17}{63},$$

on a pour durée de séjour (ou de « contact ») :

$$t' = \frac{63 \cdot e \cdot \sigma \cdot d}{12 \times 17 \times P(1 + \alpha\theta)}.$$

C'est à l'aide de ces formules qu'ont été calculées les expériences suivantes qui donnent le rendement de transformation, à travers une toile de platine à fils de 0 mm. 06 de diamètre formant 30 mailles au centimètre (et pesant 4 centigrammes au centimètre carré). Elle travaillait entre 800° et 850° et on avait sensiblement  $1 + \alpha\theta = 4$  dans ces conditions, avec  $\sigma = 0,8$ .

NH <sup>3</sup> par jour au cm <sup>2</sup>	NO <sup>2</sup> H par jour au cm <sup>2</sup>	Vitesses en m/sec. dans les conduites à chaud	Durée de « contact » (en millièmes de seconde)	Rendement
23 gr.	85 gr.	1,05	2,5	95
31,5	117	1,40	2,0	93
43,3	160	1,85	1,5	90
81,5	302	2,40	1,2	86
88	326	3,85	0,70	80
111	411	4,85	0,65	76
134	496	5,85	0,45	70
173	640	7,55	0,35	62

Un bon rendement de transformation sur toile unique peut exiger des débits gazeux trop faibles pour être avantageux au point de vue industriel. Il faut dans ce cas superposer plusieurs toiles, et alors se pose le problème de l'influence de leur écartement.

Dans l'intervalle de deux toiles, la température n'est pas suffisante pour que le bioxyde d'azote soit notablement détruit mais il peut y réagir sur l'ammoniaque non transformée, avec production d'azote. On ne doit cependant pas accoler rigoureusement les deux couches de platine contiguës sous peine de réduire le front de la seconde couche utilisable pour la catalyse.

Le mieux est de réunir par quelques points de soudure les deux toiles qu'on assemble de façon à éviter la formation de poches nuisibles, et d'intercaler entre elles une toile beaucoup plus lâche qui assure par conduction le chauffage de la seconde sur laquelle la catalyse est moins active. C'est à une solution de ce genre, ainsi que nous le verrons, que s'est arrêtée l'usine d'Harbst, qui utilise les appareils Franck-Caro.

## DESCRIPTION DES DIVERS TYPES DE CONVERTISSEURS

Nous donnerons le nom de convertisseurs aux appareils, formés du catalyseur et du réchauffeur, dans lesquels s'effectue l'oxydation catalytique de l'ammoniac. Leur type varie encore considérablement d'une

installation à l'autre, bien qu'il soit permis de prédire l'unification prochaine des solutions proposées ou leur réduction à un type de montage pour chaque espèce de catalyseur. Nous en décrirons cependant un certain nombre pour justifier le choix qui va en être fait.

1° *Cas des catalyseurs à base d'oxydes.* — La plus puissante installation, et dont les éléments ont les dimensions maxima, paraît être celle d'Oppau ou celle moins connue de Merseburg. Dans la première

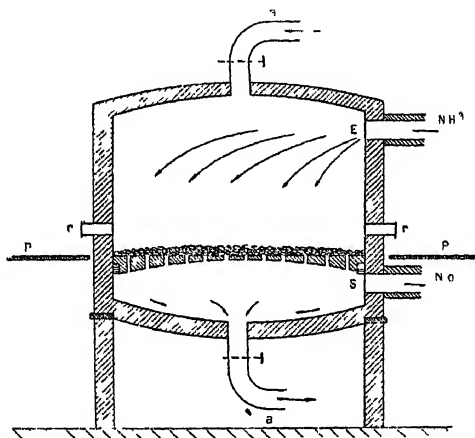


Fig. 69

usine, un vaste hall a été réservé au montage de vingt énormes fours à combustion d'ammoniaque, rangés sur deux lignes indépendantes, et dont les derniers ont des dimensions encore amplifiées. Le catalyseur employé est à base d'oxyde de fer, probablement déposé sur un support poreux; il contient plus de 30 o/o de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 6 à 8 o/o de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  avec autant de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , et se présente sous forme de grains de la grosseur d'une fève.

Bien que moins actif et moins efficace que le platine, il donne sous sa dernière forme des rendements presque satisfaisants quand on fait exiger de chaque unité une production de 15 tonnes environ d'acide nitrique  $\text{NO}^3\text{H}$  par jour.

Chaque convertisseur est formé d'une caisse de tôle cylindrique (fig. 69) de 3 m. 50 de diamètre laissant à l'intérieur une section utile de 7 mètres carrés. La hauteur totale est de 5 m. 50, dont 2 m. 50 réservés aux colonnes qui portent la caisse du convertisseur. Un plancher P est établi à 3 mètres au-dessus du sol. L'appareil est garni intérieurement d'un revêtement réfractaire de 30 centimètres, il est

calorifugé extérieurement, et porte un peu au-dessus du niveau du catalyseur trois regards de verre *r* destinés à la surveillance de la combustion. Les appareils de type supérieur ont 6 mètres de diamètre.

A l'intérieur, et au premier tiers inférieur, est installée une voûte *V* de briques réfractaires moulées (fig. 70) de forme trapézoïdale et dont les dimensions moyennes sont de 35 centimètres sur 20 centimètres; l'épaisseur va en croissant du centre à la périphérie de façon que la voûte, concave au-dessous, forme plancher au-dessus. La maçonnerie a ainsi 15 à 20 centimètres au centre et 40 centimètres aux bords. Enfin ces briques sont percées de trous de 15 millimètres, distants les uns des autres de 8 centimètres environ. On place sur le plancher supérieur une première couche de catalyseur à gros grain, puis au-dessus une seconde couche plus fine, l'ensemble présente une épaisseur de 10 centimètres environ.

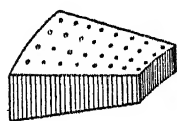


Fig. 70.

Les convertisseurs sont groupés par deux et reliés à un réchauffeur multitubulaire en forme de fer à cheval. Le mélange chaud d'air et d'ammoniac pénètre latéralement par le haut en *E*, traverse le catalyseur et sort transformé en vapeurs nitreuses par l'ouverture latérale inférieure *S*. Les gaz, portés à haute température, traversent d'abord une chaudière où l'on récupère une partie de leur chaleur, ils passent de là dans l'échangeur de température destiné au réchauffage méthodique du mélange neuf.

L'allumage se fait par chauffage préalable du convertisseur qu'on porte au rouge naissant grâce aux gaz d'un foyer latéral, arrivant en *a* par le centre du dôme, et sortant en *a'* par le centre de la base avant d'aller réchauffer l'échangeur de température. Le mélange gazeux, à 8 o/o d'ammoniacque, est alors substitué aux gaz chauds; en marche normale il arrive à 300° dans la chambre de catalyse et sa combustion chauffe aux environs de 700°-750° la masse de contact. On aurait dans ces conditions un rendement de 90 o/o, pour une durée de contact d'une demi-seconde, bien qu'on ait dû, dans les débuts, se contenter de 70 o/o, résultat assez normal pour l'oxyde de fer non activé.

L'examen d'un appareil en marche donne l'impression qu'il est difficile d'obtenir une température uniforme; le catalyseur paraît sans cesse balayé par des vagues lumineuses accusant, ou bien une mauvaise constance de la répartition des gaz, ou une marche instable de la catalyse, et dans ces conditions il semble que le rendement doive être plus près de 80 o/o que de 90 o/o.

2° *Cas des catalyseurs à toile de platine.* — Ces appareils ont été fort employés pendant la guerre, soit en Allemagne, soit chez nos alliés anglais et américains.

Les premiers convertisseurs à toile de platine étaient chauffés électriquement pour maintenir constante la température de la réaction; c'était le dispositif de Franck-Caro, à toile unique, permettant une grande économie de platine, mais donnant un rendement horaire faible et un rendement de transformation très insuffisant. Si le gramme de platine donnait par jour 8 kilogrammes environ d'acide anhydre  $\text{NO}^3\text{H}$ , le rendement au mètre carré de catalyseur n'était que de 2,7 tonnes, ce qui est peu pour du platine.

En faisant suivre immédiatement la toile chauffée électriquement de toiles chauffées seulement par les produits de la combustion, on a pu améliorer considérablement le rendement, et lui faire dépasser 90 o/o.

*Montage anglais.* — Dans cet ordre d'idées, on emploie fréquemment en Angleterre et en France, pour alimenter les chambres de plomb en vapeurs nitreuses, les convertisseurs de Brunner et Mond, constitués par deux toiles de platine, de  $10 \times 15$  centimètres, formées de fils de 0 mm. 06 de diamètre, laissant un millier de mailles au centimètre carré.

Une de ces toiles est tendue entre deux barres d'argent E qui servent à y amener un courant de 300 ampères sous 12 volts (fig. 71 et 72).

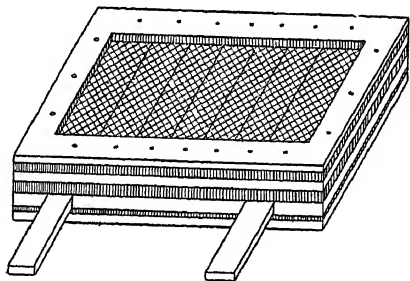


Fig. 71.

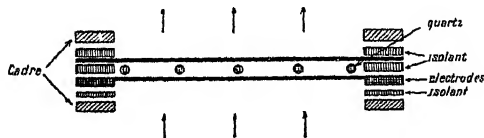


Fig. 72.

L'autre toile, isolée de la première par un cadre de mica et par quatre petites baguettes de quartz de 0 mm. 5 de diamètre, permet de compléter la conversion. Le tout est serré entre deux cadres d'aluminium par l'intermédiaire d'une nouvelle couche isolante de mica.

Le cadre portant les toiles de platine est intercalé en C (fig. 73) dans une colonne prismatique d'aluminium, coupée en A et B par deux tôles d'aluminium perforé, et raccordée à la canalisation des gaz par deux troncs de pyramide, un regard R permet de contrôler la marche de l'appareil. L'ensemble a environ 1 m. 50 de haut.

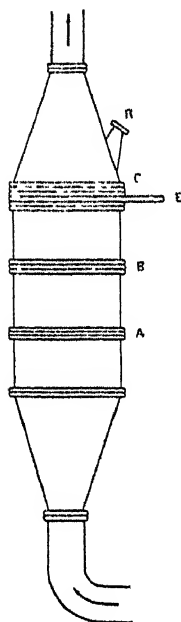


Fig. 73

Le mélange d'air et d'ammoniac, qui contient jusqu'à 12 o/o de  $\text{NH}_3$ , est admis par le bas, il est rendu homogène par son passage à travers les deux tôles perforées A et B ; rencontrant le platine maintenu aux environs de  $650^\circ$ , il y brûle avec un rendement à peine inférieur à 90 o/o. Une unité de ce type produit par 24 heures : 165 kilogrammes de  $\text{NO}_2\text{H}$ , soit 15 kilogrammes au gramme de platine et 11 tonnes au mètre carré de catalyseur.

Un dispositif analogue, mais comportant 4 toiles, monté à l'usine de Beckton près de Londres, donnait avec un rendement de 93 à 96 o/o une production analogue au mètre carré ; on réduisait naturellement le rendement de moitié par rapport au platine, mais les pertes en azote étaient réduites d'autant.

*Montage de l'usine d'Hochst.* — La plupart du temps, on préfère maintenir la température de la toile de platine soit en utilisant la chaleur de la combustion au chauffage des gaz froids, soit en utilisant le rayonnement.

Le premier cas correspond au montage de l'usine d'Hochst. Dans cette installation puissante, le mélange d'air et d'ammoniaque est dosé de façon à fournir de l'anhydride azoteux par utilisation totale de l'oxygène ; soit sensiblement 12 o/o en volume de  $\text{NH}_3$ .

La combustion est réalisée par passage à travers 3 toiles de platine formées de fils de 0 mm. 06 de diamètre, laissant 1 080 mailles au centimètre carré. Cet ensemble découpé en forme de disques de 50 centimètres de diamètre, est rendu rigide par l'intercalation d'un réseau régulier de 8 fils de 1/2 millimètre de diamètre, qui divisent la surface en carrés de 10 centimètres de côté ; l'assemblage est assuré par une soudure autogène sur toute la périphérie et par de nombreux points de soudure répartis sur toute la surface (fig. 74).

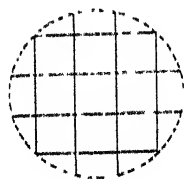


Fig. 74.

Chaque catalyseur est placé au centre d'un convertisseur formé de

deux segments de fonte de 25 centimètres de hauteur, raccordés par des cônes à la conduite de gaz, un regard incliné *r* permet d'observer la combustion par le moyen d'une glace, une prise latérale de gaz d'éclairage *g* sert à la mise en train par allumage au contact du platine. Enfin une toile d'amiante grossière *t*, maintenue par un grillage de fil de fer, arrête les poussières qui pourraient provenir des conduites.

Toutes les conduites sont calorifugées, mais le catalyseur ne l'est pas (fig. 74).

Les gaz préalablement réchauffés dans un échangeur de température, arrivent de bas en haut, à la température de  $200^{\circ}$ ; les gaz brûlés n'ont que  $650^{\circ}$  immédiatement au contact du catalyseur à cause des pertes par rayonnement et conductibilité. Dans ces conditions le rendement de la catalyse garde une valeur moyenne de 90 o/o, grâce à la pureté du gaz ammoniac, fourni par l'usine d'Oppau. La production unitaire est au plus de 1,1 tonne par jour, soit 5 tonnes au mètre carré et 4 kilogrammes par gramme de platine en service.

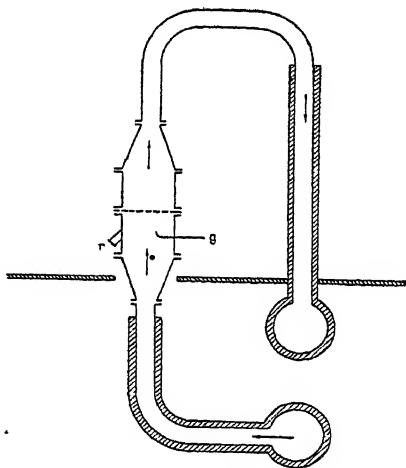


Fig 75

Dans son usine de Priesteritz, M Franck, employant des convertisseurs de 3 tonnes, est arrivé aux mêmes résultats avec une seule toile de platine.

On admet qu'avec des gaz purs, un réseau de toile peut durer 6 mois; mais on a dû changer certaines unités après deux mois de fonctionnement, lorsqu'on travaillait avec des gaz mal purifiés

Le nouvel atelier d'Hœchst comprend 224 convertisseurs du type précédent, en deux groupes à peu près symétriques; chacun d'eux est divisé en 8 séries de 14 unités, rangées de part et d'autre des conduites de gaz, en 2 files de 7 (fig. 75).

Le mélange gazeux est réchauffé en deux phases. Chaque série de 14 convertisseurs possède un groupe de deux échangeurs en série: dans le premier, multitubulaire, de 1 mètre de diamètre et 5 mètres de haut, les gaz froids sont chauffés par circulation de vapeur; dans le second, de même type, ils circulent en sens inverse des gaz de la catalyse. Ce chauffage en cascade est nécessaire à la bonne conserva-

tion des appareils; il évite les condensations qui se produiraient au point de rencontre des gaz froids et des gaz de la catalyse.

Dans une des moitiés de l'atelier, les deux premières séries de convertisseurs ont été équipées de façon un peu différente, en vue de l'utilisation de la chaleur des fours en dehors de l'atelier. Les convertisseurs, de forme un peu plus ramassée, sont raccordés par un tube calorifugé large et court à une chaudière multitubulaire; les gaz y circulent cette fois de haut en bas, et, en abandonnant une partie de leur chaleur avant de passer aux échangeurs habituels de température, fournissent une quantité de vapeur suffisante pour alimenter l'atelier de distillation d'ammoniaque (fig. 76).

Le chauffage préalable des appareils à la mise en train est assuré par un four spécial en briques de  $2,50 \times 2,50 \times 10$  mètres, chauffé au charbon, et dans lequel sont logés des tuyaux de fonte. Un courant

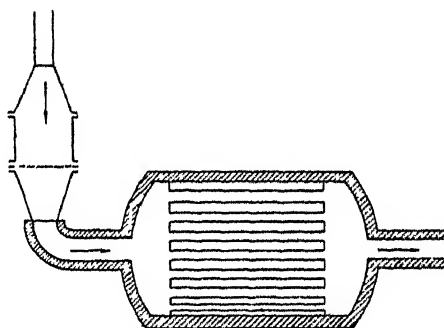


Fig. 76.

d'air y est porté à  $250^{\circ}$  environ avant d'être injecté dans les convertisseurs. Quand toutes les conduites ont été portées à  $200^{\circ}$ , on substitue le mélange gazeux à l'air, et on l'enflamme à l'aide du petit brûleur à gaz.

*Montage américain.* — Parsons a mis au point, vers la fin de la guerre, un dispositif qui paraît devoir donner d'excellents résultats et réduire notablement les frais de montage. Dans son appareil, la chaleur dégagée sert à réchauffer une masse de briques réfractaires entourant le catalyseur; ces briques rayonnent à leur tour vers le platine et entretiennent sa température. Le convertisseur se compose d'un cylindre en tôle à axe vertical, de 0 m. 80 de haut et 0 m. 65 de diamètre, garni à l'intérieur d'un revêtement de briques de 14 centimètres d'épaisseur, deux regards r permettent d'en surveiller le fonctionne-

ment L'appareil est coiffé d'une boîte à gaz en aluminium de 50 centimètres de haut, reliée à la conduite d'amenée, large de 14 centimètres.

Un tube en T de 30 centimètres permet en S l'évacuation des gaz brûlés.

Le mélange gazeux initial pénètre dans le convertisseur par une tubulure de nickel T de 27 centimètres de long et de 22 cm. 5 de diamètre intérieur, sur la périphérie inférieure est fixé un cylindre *c* formé de quatre couches de toile de platine soudées par endroits, pour réduire l'épaisseur du catalyseur, et dont le diamètre et la hauteur sont de 26 centimètres. Le manchon est fermé en bas par une plaque circulaire de nickel ou mieux de quartz fondu *a*, portant une gorge circulaire dans laquelle les toiles de platine sont fixées par une ligature de platine, F.

Le catalyseur a été activé au préalable (après lavage à l'éther et à l'acide chlorhydrique) grâce à un chauffage de quelques minutes dans un courant d'air et d'ammoniac, la température étant entretenue de préférence par passage d'un courant électrique.

La mise en train se fait en introduisant une flamme au contact du platine, par l'ouverture de la boîte à gaz *o*. La combustion catalytique amorcée en un point se propage à toute la toile, et, avec un gaz à 10,5 o/o d'ammoniac en volume, la température du catalyseur se fixe aux environs de 800°, tandis que le gaz sortant est encore à 600°.

Le rendement de transformation serait de 94 à 96 o/o pour une production journalière de 2,5 tonnes de  $\text{NO}^3\text{H}$ ; de 90 o/o seulement pour une production de 3 tonnes.

3° *Catalyseurs à lames de platine plissées.* — La publication récente d'une série de photographies et dessins cotés dans certains périodiques français et américains nous donne le droit de rassembler tous ces renseignements et fait disparaître les scrupules que nous aurions eu personnellement à parler en détail de ces appareils.

La caractéristique du convertisseur d'Ostwald, le seul représentant

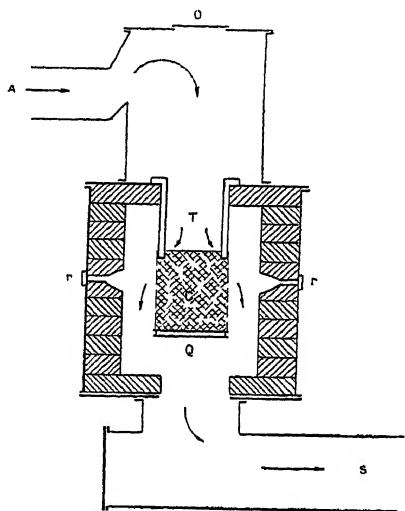


Fig 77.

de ce type, est sa forme un peu grêle et la présence d'un échangeur de température individuel. Cette complication de montage vient du fait que nous avons dû tirer à un grand nombre d'exemplaires les éléments d'une usine d'essai, installée à Vilvorde, près de Bruxelles, plus préoccupés de fournir de suite aux demandes de la guerre que de chercher à perfectionner un dispositif directement inspiré du montage du laboratoire d'Ostwald. La masse catalysante *c*, formée d'un cylindre de platine plissé de 2 centimètres de haut et 65 millimètres de diamètre, est placée au sommet légèrement élargi d'un tube de nickel vertical *l*, de 3 m 40

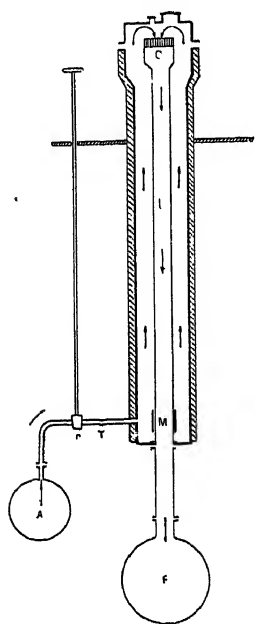


Fig. 78.

de long et 83,65 mm. de diamètre, ce tube est raccordé par un bout d'aluminium à une conduite de même métal *E*, de 30 centimètres de diamètre, qui sert à évacuer les gaz brûlés.

Le tube de nickel est entouré d'une enveloppe de fonte émaillée intérieurement, de 10 centimètres intérieur et 15 millimètres de parois, caloufugé extérieurement, dans lequel il est centré par des pattes de nickel. A la hauteur du catalyseur, cette enveloppe de fonte s'évase, pour se terminer par un chapeau mobile qui laisse 6 centimètres d'espace au-dessus du platine. Un trou d'allumage formé par une vis de 3 millimètres, et un regard de 30 millimètres, fermé par une fenêtre de mica, permettent les manœuvres et la surveillance.

Un petit tube de fonte *T* de 5 centimètres de diamètre raccorde à sa base le manchon de fonte émaillée avec la conduite d'alimentation *A*, de 30 centimètres également, par laquelle est refoulé le mélange d'air et d'ammoniac, un robinet *r*, manœuvré d'un plancher de sur-

veillance permet de régler ou de couper le débit. Enfin un manchon *M* en nickel entoure le tube porte-catalyseur à hauteur de l'arrivée des gaz froids de façon à supprimer les condensations nitriques néfastes pour le métal.

Le mélange gazeux remonte donc par la partie annulaire laissée entre les tubes de fonte émaillée et de nickel ; il rebrousse chemin au chapeau, traverse le catalyseur et les produits de la combustion descendant vers le collecteur inférieur avec une vitesse accrue par la dilatation thermique. Pendant ce temps, à travers le nickel, une partie notable de la chaleur de la combustion passe aux gaz froids qui arrivent. En marche normale, la réaction dégage 2.400 grandes calories

à l'heure ; 40 o/o de la chaleur produite est cédée aux gaz froids , 30 o/o sont perdus à travers le calorifuge ; le reste est entraîné par les gaz de la combustion

De part et d'autre du tube d'alimentation A. et sur une longueur de 9 m. 60, sont rangés symétriquement deux files de 12 ou 18 convertisseurs qui conduisent les gaz brûlés dans deux conduites symétriques en aluminium E. Ces deux tuyaux, après s'être élevés verticalement, se réunissent en un seul pour sortir de la chambre des catalyseurs vers les appareils d'absorption.

Le catalyseur est formé d'un enroulement spiralé de deux lames de platine accolées, l'une lisse, l'autre plissée à raison d'un pli au millimètre. L'ensemble rappelle donc la structure que prendrait une bande de « carton ondulé » enroulée sur elle-même.

Les bandes ont 2 centimètres de large et un centième de millimètre d'épaisseur ; dans le cylindre de 2 centimètres de haut et 65 millimètres de diamètre qu'elles forment, il y a environ 38 enroulements, et les plissements laissent au passage des gaz environ 7.000 petits canaux triangulaires de 0,4 mm<sup>2</sup> de surface. Le poids de platine immobilisé est voisin de 45 à 50 grammes.

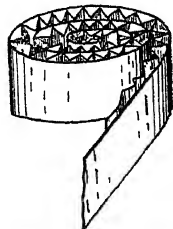


Fig 79

On donne un peu de rigidité en provoquant la soudure autogène de la surface par balayage au chalumeau oxyhydrique, puis le tout est serté dans un anneau de nickel de 4 centimètres de haut, dans l'épaisseur duquel on a pris 8 petites griffes destinées à supporter de platine. C'est cet ensemble devenu maniable qui est placé dans le convertisseur, où il est maintenu par un joint d'amiante. Une toile de nickel placée en travers de l'échangeur arrête les poussières les plus grosses du courant gazeux.

*Fonctionnement.* — Le mélange d'air et d'ammoniac est refoulé par le jeu des pompes rotatives, dans une série de deux mélangeurs en série. Le premier est un cylindre vertical, de 1 m. 45 de haut et 0 m. 90 de diamètre ; l'air y pénètre tangentiellement à la base par une conduite A de 50 centimètres ; l'ammoniac arrive par une conduite de 15 centimètres, qui pénètre de 80 centimètres suivant l'axe du mélangeur. Une rampe hélicoïdale intérieure au tube fait sortir le gaz en tourbillonnant par des fentes latérales découpées à l'extrémité de la conduite, et le mélange avec l'air s'effectue à travers quatre

paniers de tôle perforée, emboîtés l'un dans l'autre, et qui coiffent le tube à ammoniac.

Une conduite de 40 conduit le mélange tangentielllement à la base du deuxième cylindre, qui a 3 mètres de haut et 1 de large, une plaque de tôle perforée le coupe vers le bas et achève d'homogénéiser le courant gazeux.

Ce dispositif peut mélanger à l'heure 6.000 m<sup>3</sup> d'air et 500 à 600 m<sup>3</sup> d'ammoniac, il est capable d'alimenter 6 batteries de 48 catalyseurs.

Le mélange gazeux est généralement réglé à 8 o/o d'ammoniac en volume, et le débit est de 25 m<sup>3</sup> de gaz froids à l'heure par convertissement, ce qui correspond à 100 kg. de NO<sup>2</sup>H par jour.

Pour mettre en train une batterie neuve, on réduit au début le débit au quart et on force le taux d'ammoniac pour ne revenir à la marche normale qu'au bout de 24 heures, et par gradations successives. Le convertisseur étant purgé d'air, on introduit par le trou d'allumage une flamme à hydrogène, qui porte une zone du platine à l'incandescence, et provoque bientôt la mise en train générale de toute la section du catalyseur. La température atteint presque dès le début la valeur normale, car elle est dans de larges limites indépendante du débit, à cause du calorifuge. La chaleur dégagée, la chaleur emportée et la chaleur échangée sont en effet toutes trois proportionnelles au débit; seules les pertes par rayonnement abaissent un peu la température du début.

A ce moment, la température de régime du catalyseur est voisine de 810° à 850° pour le titre indiqué plus haut; on a 300 à 320° au centre du courant gazeux à 2 centimètres du niveau supérieur du platine.

En surveillant la combustion par le regard de mica, en réglant les débits gazeux, on arrive à une constance très convenable de la marche, avec un rendement moyen qui dépasse 90 o/o. Tous les trois mois on remplace les catalyseurs devenus cristallins ou incrustés d'une poussière ferrugineuse et siliceuse dans laquelle se concentre le phosphore des gaz. Le platine est renvoyé à la fonte et à l'affinage.

*Dispositifs actuels.* — Soit qu'on veuille préparer des vapeurs intenses pour l'alimentation des chambres de plomb, soit qu'on veuille préparer l'acide nitrique lui-même, on a toujours recours actuellement aux dispositifs à toiles de platine non chauffées électriquement, et on cherche à réaliser de fortes unités donnant de 2 à 5 tonnes d'acide 100 o/o par jour. Avec de tels montages le rôle des pertes de chaleur devient négligeable, et on peut supprimer, non seulement les échangeurs de chaleur ou les dispositifs de chauffage par

rayonnement. En utilisant des toiles de platine doubles, on relève un peu le rendement moyen d'oxydation qui atteint 92 o/o, facilement.

Ainsi (fig. 80) une toile circulaire ou rectangulaire tendue au point de raccord de deux troncs de cône ou de pyramide en fonte ou en aluminium, suffit parfaitement à assurer une marche convenable. Le gaz est amené par le bas, il soulève légèrement la toile dilatée et la fatigue moins que s'il avait la marche inverse.

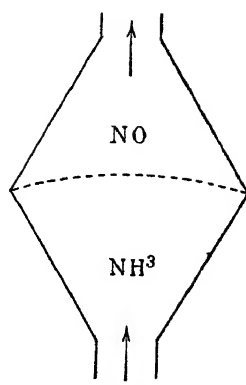


Fig. 80.

### COMPARAISON DES DIVERS CONVERTISSEURS

L'étude détaillée que nous venons de faire nous permet de dresser le tableau comparatif suivant

Type de convertisseur	Production journalière au mètre carré	Production journalière au gramme de platine	Durée de contact	Remarques
Oppau .	2 tonnes	»	0,5 sec	pas de platine
Franck-Caro initial	2,7	8 kgs	$1,7 \cdot 10^{-3}$	
Franck à 2 toiles	11	15	$0,8 \cdot 10^{-3}$	
Höchst . .	5	4	$1,3 \cdot 10^{-3}$	toiles chauffées électriquement
Beckton . . .	11	7,5	$1,6 \cdot 10^{-3}$	
Parsons . . .	11 à 12 au moins	18 à 19 au moins	$1,6 \cdot 10^{-3}$	
Franck 1 ou 2 toiles.	4	10 ou 5	$0,5 \cdot 10^{-3}$	
Ostwald . .	33	2	$0,5 \cdot 10^{-3}$	platine plissé

Le catalyseur d'Ostwald est donc celui qui donne le meilleur rendement au mètre carré, mais sa construction et son emploi sont délicats ;

il ne supporte pas de grandes dimensions transversales et exige une véritable forêt de tubes convertisseurs par une production tant soit peu importante ; il entraîne donc des frais considérables de première installation. C'est celui qui immobilise le plus de platine et qui d'ailleurs exige le remplacement le plus fréquent. Il a cependant le mérite rétrospectif d'avoir apporté à la France un secours précieux pendant la guerre.

Les catalyseurs anglais chauffés électriquement ont été abandonnés, car les montages à toile non chauffée sont beaucoup plus avantageux. Tous les dispositifs actuels cherchent à récupérer la chaleur de réaction soit pour l'échauffement préalable des gaz, soit pour le chauffage de chaudières, mais ceux qui traitent les gaz froids ne peuvent supporter de gros débits sans être « soufflés ». Il semble qu'il faille recommander ceux qui s'inspirent des catalyseurs de Franck ou de Parsons, en attendant le résultat de l'emploi de nouveaux catalyseurs, genre Oppau, à base d'oxydes de la famille du fer.

## II. — ABSORPTION DES GAZ NITREUX

### PROPRIÉTÉS DES OXYDES DE L'AZOTE

Avant de décrire les tours servant à l'absorption des gaz de l'oxydation catalytique de l'ammoniaque, nous rappellerons quelques propriétés des oxydes d'azote.

À la sortie des convertisseurs, les gaz contiennent uniquement du bioxyde  $\text{NO}$ , tant que leur température reste élevée. On le constate facilement en aspirant les produits de la combustion immédiatement après le catalyseur ; ces gaz sont à peine colorés et ne se teintent qu'au bout de quelques secondes quand ils se sont suffisamment refroidis.

S'il y a assez d'oxygène, cette oxydation aboutit en absence d'eau au peroxyde  $\text{NO}^2$ , mais la réaction est assez lente, surtout à température élevée.

La recherche du mécanisme du phénomène a donné lieu à de nombreuses études, mais aussi à des opinions très divergentes, provenant principalement des procédés d'analyse des gaz, qui en détruisent l'équilibre et leur laissent le temps d'évoluer. Toute la discussion roule sur l'existence possible de l'anhydride azoteux et, avant de prendre parti, nous en examinerons avec soin les propriétés.

L'anhydride azoteux n'a pas toute l'instabilité qu'on lui attribue parfois. Quand il a été séché avec un soin particulier sur l'anhydride

phosphorique, il prend une couleur franchement bleu-indigo, sa stabilité augmente et on peut le vaporiser sans décomposition notable ; bien mieux, sa vapeur peut rester polymérisée, comme celle de l'anhydride phosphorique, et atteindre la constitution  $N^4O^6$ .

MM. Baker (<sup>1</sup>), avec un produit qui avait séjourné deux ans sur l'anhydride phosphorique, et qui bouillait à  $-3^{\circ}$ , ont obtenu une vapeur dont la densité restait égale à 62,2 par rapport à l'hydrogène, même à  $60^{\circ}$ . Une dessiccation de quelques jours seulement l'abaissait à 38,1. Enfin une trace d'eau à  $22^{\circ}$ , la réduisait à 28,2.

Or les densités théoriques des composés  $N^4O^6$ ,  $N^2O^3$ , sont respectivement 75 et 38, et d'autre part, à  $22^{\circ}$ , le mélange  $NO^2 + NO$ , où  $NO^2$  est partiellement polymérisé a pour densité 27,8. Il faut donc encore admettre dans le dernier cas une proportion de quelques centièmes d'anhydride azoteux non dissocié.

D'un autre côté, Jones (<sup>2</sup>), par un procédé très élégant, a étudié la densité de l'anhydride azoteux, séché pendant deux ans, sous des pressions variables, et à des températures comprises entre  $15^{\circ}$  et  $140^{\circ}$ . La dépression n'arrive pas à décomposer l'anhydride azoteux. Ainsi, à  $20^{\circ}$ , sous 457 millimètres, la densité de la vapeur est encore égale à 35,07.

Mais dans un gaz contenant seulement des traces d'eau, la dissociation de l'anhydride azoteux est très avancée.

En opérant avec des gaz qui ne paraissent pas desséchés de façon spéciale, MM. Dixon et Peterkine (<sup>3</sup>) ont observé que des proportions équimoléculaires de  $NO$  et de  $NO^2$  se combinaient jusqu'à concurrence de 6 o/o à  $27^{\circ}$  et sous 550 mm.

M. Wourtz (<sup>4</sup>), par des mesures de contraction des mélanges gazeux pendant la réaction a tout récemment observé la limite de 2,5 o/o sous 185 millimètres à  $25^{\circ}$ , et déterminé à cette température, la constante de l'équilibre

$$K = \frac{P_{N^2O^3}}{P_{NO}P_{NO^2}} = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ à } 0,9 \cdot 10^{-3}$$

$NO^2$  étant mesuré en millimètres de peroxyde non polymérisé. On peut donc admettre que, sous la pression normale, une fraction de 10 o/o de l'anhydride azoteux doit subsister aux environs de  $25^{\circ}$ . A la dilution des gaz de la combustion de l'ammoniaque, il ne doit guère en subsister que 1 o/o.

Raschig, puis M. Sanfourche, opérant avec des gaz séchés sans précaution spéciale, avaient cru pouvoir admettre que l'oxydation du bioxyde d'azote dans l'oxygène ou dans l'air donne instantanément de l'anhydride azoteux, quelle que soit la température ; la deuxième

phase de la réaction aboutissant au peroxyde étant beaucoup plus lente, surtout aux températures élevées.

Cette interprétation des expériences exige nécessairement que l'anhydride azoteux formé soit rigoureusement stable et ne subisse pas la moindre trace de dissociation, car en adoptant les vues de ces auteurs ; on n'aurait pas compris que le bioxyde libéré par la dissociation, si faible fut-elle, ait pu rester en présence d'oxygène sans subir une transformation nouvelle, instantanée et intégrale en anhydride azoteux. Alors, la dissociation intervenant encore une fois, l'oxydation se serait produite de nouveau, et on serait arrivé presque instantanément au terme  $\text{NO}^2$ .

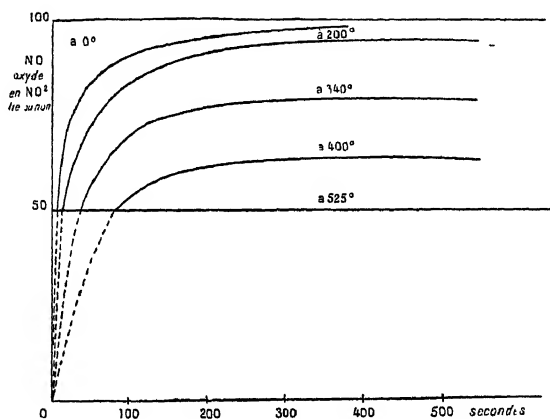


Fig. 81

Mais il y aurait eu également contradiction avec les expériences de Baker, Dixon, Bodenstein (<sup>6</sup>), Wourtzet, etc., qui montrent qu'une trace d'eau provoque la dissociation presque intégrale.

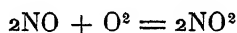
L'erreur provenait de l'évolution du mélange pendant l'analyse opérée par absorption des constituants, soit dans l'acide sulfurique, soit dans la potasse. Le mélange  $\text{NO} + \text{NO}^2$  se comporte en effet exactement comme  $\text{N}^2\text{O}^3$  vis-à-vis des réactifs, à cause de la vitesse considérable de formation (limitée) de l'anhydride azoteux. Tant que la moitié du bioxyde initial n'était pas transformée en peroxyde, on devait retenir la totalité des composés azotés sous forme d'anhydride azoteux seulement, absorbé sans cesse dès que se produisait la première trace de peroxyde. On concluait par suite à la formation unique d'anhydride dans la première phase de l'oxydation. C'est seulement quand plus de la moitié de l'azote était à l'état de peroxyde que ce

corps apparaissait dans les gaz absorbés, et avec un retard d'autant plus grand que la température était plus élevée.

La courbe d'oxydation apparente qu'on en déduisait présentait donc un palier (fig. 81) correspondant au retard d'apparition du peroxyde après la formation instantanée de l'anhydride azoteux, c'est-à-dire à 50 o/o d'azote transformé. L'apparition soudaine du peroxyde avec une vitesse différente de zéro, quoique après une période d'attente mesurable, n'était d'ailleurs pas sans soulever des difficultés nouvelles d'interprétation.

Mais Bodenstein, puis surtout M. Wourtzel<sup>(1)</sup>, ont levé toute incertitude en déterminant la contraction présentée par le mélange de bioxyde et d'oxygène, qui saisit sur le fait le phénomène de l'établissement de l'équilibre sans l'altérer, et qui permet de calculer la proportion d'anhydride azoteux quand on connaît la loi de dissociation de  $N^2O^4$  et de  $N^2O^3$ , étudiée par le même procédé.

Ils ont pu de cette façon déterminer la vitesse d'oxydation du bioxyde d'azote :



et constater que la réaction est bien du troisième ordre, pratiquement non équilibrée à la température ordinaire et possède une vitesse donnée par.

$$-\frac{dp_{NO}}{dt} = Kp_{NO}^2p_{O^2}$$

Le facteur K qui règle la vitesse d'oxydation jouit de la propriété remarquable de décroître quand la température s'élève. En mesurant la pression en millimètres et le temps en secondes, on trouve .

$$\text{à } \frac{0^0}{10,63} \quad \frac{25^0}{8,73} \quad \frac{50^0}{7,23} \quad \frac{85^0}{5,69} \quad \frac{100^0}{4,3} \quad \frac{150^0}{3,35}$$

Ainsi, à 25<sup>0</sup>, avec des pressions initiales de 6,4 millimètres de NO et 0,5 millimètre de O<sup>2</sup> on a observé les fractions transformées suivantes ; au bout de :

50 sec	.	.	10 o/o
8,5 min	.	.	50 o/o
64,0 min.	.	.	90 o/o

Le phénomène est donc déjà très lent à ces basses pressions. De plus, aux hautes températures, il y a limitation à l'oxydation du bioxyde, égale, d'après M. Sanfourche, à .

$$\begin{array}{l} 56,7 \text{ o/o à } 400^0 \\ 76 \text{ o/o à } 340^0 \end{array}$$

La réaction d'oxydation des vapeurs nitreuses, à cette dernière restriction près, se fait donc de façon continue, elle aboutit directement à la formation du peroxyde d'azote, dont une partie se polymérise, et dont une autre, en général extrêmement faible, se combine momentanément avec le bioxyde non transformé pour donner de l'anhydride azoteux

D'ailleurs, au bout d'un certain temps, l'oxygène oxyde tout le bioxyde dégagé de l'anhydride par sa dissociation croissante, et tout est transformé en peroxyde. Les courbes de M. Sanfourche doivent donc se raccorder directement à l'origine à travers le palier fictif (fig 87).

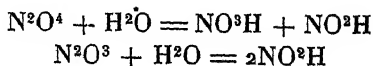
### ACTION DE L'EAU SUR LES VAPEURS NITREUSES

Dans la pratique industrielle, les gaz de la combustion de l'azote sont toujours humides, ils contiennent aussi un excès d'oxygène susceptible de transformer tout l'azote en acide nitrique, en présence d'une quantité suffisante d'eau.

L'étude que nous venons de faire des oxydes de l'azote contenant une trace d'eau, nous permet de présumer qu'ils contiennent, à côté de peroxyde plus ou moins polymérisé et de bioxyde non encore oxydé, une petite quantité d'anhydride non dissocié.

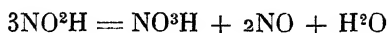
Nous devons également tenir compte du fait très important que le mélange équimoléculaire des gaz NO et NO<sup>2</sup> se comporte comme de l'anhydride azoteux vis-à-vis des réactifs, à cause de la rapidité extrême de leur combinaison mutuelle qui reforme instantanément, dès qu'elle a été absorbée, la faible proportion d'anhydride azoteux qu'ils doivent contenir,

La constatation a été faite depuis longtemps que la transformation par l'eau des vapeurs nitreuses en acide azotique dans les tours de condensation progresse d'autant plus vite que la température est plus basse. On en a conclu, de façon un peu exclusive peut-être, que le polymère N<sup>2</sup>O<sup>4</sup> seul, prédominant à basse température, réagit sur l'eau, en tant qu'anhydride azotique-azoteux. Dans cet ordre d'idées, l'absorption des vapeurs nitreuses par une pluie d'eau ou d'acide faible débute par les deux réactions :



Mais alors intervient une réaction secondaire due à la décomposi-

tion de l'acide azoteux dissous, avec production d'acide nitrique et de bioxyde :



Le bioxyde libéré s'oxyde de nouveau et le cycle recommence ; un tiers seulement de l'acide azoteux formé reste fixé dans le liquide à l'état d'acide azotique, de telle sorte qu'à chaque réaction d'une molécule de  $\text{N}^2\text{O}^4$  les deux tiers de l'azote restent fixés, tandis qu'à chaque réaction d'une molécule de  $\text{N}^2\text{O}^3$  le rendement en acide nitrique est seulement de un tiers

Dans les tours d'absorption industrielles, il est probable que la vitesse de la formation (partielle) de l'anhydride azoteux et de son absorption par l'eau, sont les facteurs essentiels de la rapidité de l'opération. Le bioxyde à l'état de polymère ne doit servir d'intermédiaire que d'une façon secondaire et quand un intervalle de temps assez considérable sépare deux contacts successifs des liquides avec les gaz dégagés par la décomposition de l'acide azoteux dissous. Si l'abaissement de la température favorise l'absorption, ce n'est peut-être pas seulement à cause de la polymérisation du peroxyde, mais aussi à cause de l'accroissement de la proportion de peroxyde, constituant de l'anhydride azoteux.

On peut cependant chercher à bénéficier du rendement élevé du cycle d'absorption du peroxyde d'azote. Il suffit pour cela de laisser aux vapeurs nitreuses le temps de s'oxyder complètement entre deux arrosages. De là, l'emploi de chambres d'oxydation sans remplissages, où les gaz séjournent un temps relativement long avant d'être arrosés de nouveau et qui améliorent effectivement l'absorption.

*Concentration limite* — La combustion catalytique du gaz ammoniac dans l'air sec donne finalement l'acide nitrique suivant l'équation stœchiométrique :



qui correspondrait à un acide très concentré, titrant 77,77 o/o.

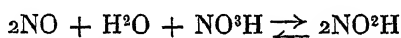
Mais cette condensation directe, indépendante de tout appoint extérieur d'eau, ne peut être réalisée pour des raisons thermodynamiques. On verra en effet plus loin que les acides nitriques aqueux émettent au-dessous d'un certain titre critique  $\theta$  une vapeur acide moins concentrée que le liquide restant, tandis que l'inverse a lieu au-dessus de ce titre.  $\theta$  dépend de la pression partielle de la vapeur émise ; il est voisin de 68 o/o quand celle-ci est égale à la pression atmosphérique et il tend vers 66 o/o quand la pression partielle devient très faible.

Quand les gaz envoyés dans les tours d'absorption sont très faibles en oxydes d'azote, leur saturation par les vapeurs entraîne une quantité notable d'acide et l'on doit tendre, dans le liquide condensé, vers le titre limite 0. Mais avec des gaz riches, l'entraînement est réduit d'autant et l'on peut espérer théoriquement récupérer un acide compris entre 77,77 o/o et 60 o/o. En fait, Förster et Bloch y sont arrivés parfois dans leurs essais de laboratoire.

Malheureusement, dans la pratique, on est souvent loin d'obtenir un résultat aussi brillant. La récupération des dernières traces de bioxyde d'azote exige l'emploi d'un acide très faible en queue des tours d'absorption et l'on doit, en ce point, réaliser un arrosage à l'eau pure, qui s'ajoute à l'eau de la combustion et se retrouve dans des acides forts de tête, déprimant notablement leur titre au-dessous de 77 o/o.

D'autre part, l'absorption de vapeurs nitreuses progresse lentement à la température ordinaire dès que les acides d'arrosage atteignent 40 o/o ; elle est presque insensible quand on arrive à 50 o/o ; enfin, à la température de 50° souvent observée en tête de tours d'absorption, on observe la réduction de l'acide nitrique formé par le bioxyde d'azote des gaz.

Brner et Durand ont étudié cette réaction réversible :



et montré que, toutes choses égales, elle se déplaçait en faveur de l'acide azotique quand la température s'élevait. Mais dans les tours d'absorption, l'élévation de la température a également pour effet de retarder l'oxydation du bioxyde d'azote, dont la concentration reste élevée et déplace l'équilibre en faveur de l'acide azoteux. Il se trouve que de ces deux effets contraires d'un réchauffement des gaz, ce soit le second qui prédomine dans la pratique.

D'ailleurs, dans ce qu'elles ont d'inattaquable, les expériences de M. Sanfourche confirment le sentiment qu'on avait d'une limitation du titre par la réduction des acides de tête au contact des oxydes inférieurs de l'azote. En envoyant à 50° du bioxyde d'azote dilué d'air dans des acides azotiques à divers degrés de dilution, il a retrouvé dans le gaz, aussitôt après la réaction, une proportion de peroxyde croissant avec le titre de l'acide, mais devenant subitement considérable dès qu'on atteignait 50 o/o

C'est le titre limite des acides industriels condensés sans refroidissement spécial susceptible d'accélérer l'oxydation du bioxyde d'azote aux dépens de l'oxygène des gaz, mais un refroidissement à 10° permettrait déjà d'atteindre des concentrations comprises entre 55 o/o et 60 o/o.

Inversement d'ailleurs, le réchauffement estival des appareils de condensation abaisse le titre des acides recueillis au-dessous de 50 o/o et l'on constate souvent une acidité plus faible dans la première tour que dans la seconde, où les gaz arrivent déjà plus froids.

### COEFFICIENT D'ABSORPTION DES TOURS

Indépendamment de toute théorie, et de toute explication du mécanisme de l'absorption, ce qui compte en pratique, c'est le poids  $P$  de  $\text{NO}^3\text{H}$  retenu définitivement en solution par minute, et par mètre carré de surface de liquide mouillant les remplissages et constamment renouvelé.

En représentant par  $c$  la concentration de l'acide contenu en puissance dans les gaz par mètre cube, le poids d'acide  $P$  retenu au bout

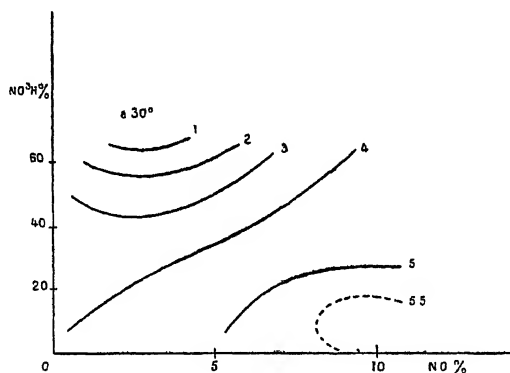


Fig. 82

du temps  $t$  dans les liquides d'arrosage mouillant une surface  $S$  est égal à .

$$P = K. c. S. t.$$

$K$  étant un coefficient d'ailleurs fonction de la teneur des gaz en produits nitreux et de la concentration en acide nitrique du liquide d'arrosage. Ramenant par le calcul tous ces produits nitreux à l'état de peroxyde, Rideal (7) a déterminé à différentes températures les valeurs de  $K$ . Nous représenterons les résultats conformément aux principes déjà développés en traçant les lignes de niveau de la « surface d'absorption » dont les abscisses représenteront dans le plan horizontal de référence le pourcentage en volume du peroxyde dans les gaz, et les

ordonnées la concentration des acides d'arrosage. La connaissance de cette surface pour chaque température (fig. 82 à 84) permet de faire tout calcul relatif à l'établissement d'une batterie de tours d'absorption.

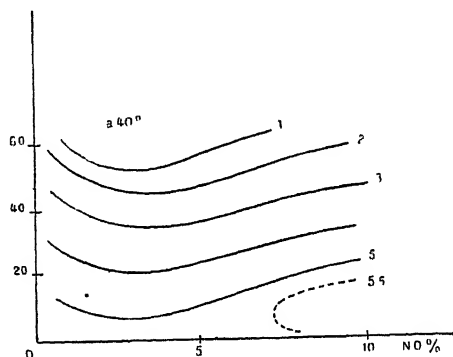


Fig 83

On voit facilement grâce au mode de représentation adopté qu'il existe un optimum d'absorption pour les acides nitriques à 10 o/o, au moins pour les températures relativement élevées. Cet optimum s'at-

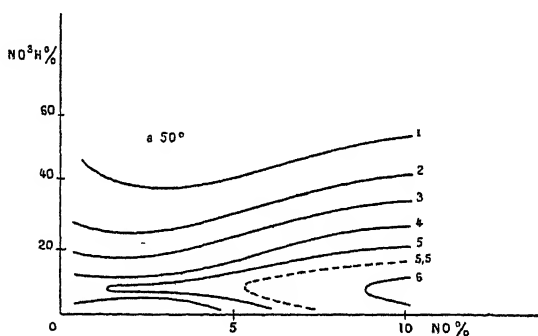


Fig 84

ténue et s'efface pour les gaz dilués en produits nitreux. De plus, le pouvoir absorbant des acides faibles augmente un peu quand la température s'élève, au contraire de ce qui se passe pour les acides forts.

Ces données justifient donc la pratique en général adoptée du refroidissement des premières tours d'absorption qui reçoivent les gaz riches et dans lesquelles circulent les acides au maximum de concen-

tration; mais elles montrent encore qu'il serait avantageux de réchauffer légèrement en queue les liquides faibles des derniers tours, pour réduire les pertes en produits nitreux. Ainsi s'explique peut-être que les influences saisonnières ne soient pas aussi désastreuses qu'on aurait pu le croire; si les premières tours travaillent mal en été, dans les installations dépourvues de réfrigérants, leur mauvais fonctionnement est racheté par les dernières et les pertes en queue n'ont pas l'importance qu'on aurait pu craindre.

Nous manquons malheureusement de données précises pour les températures inférieures à  $0^{\circ}$ , dont l'emploi présente un intérêt sur lequel nous reviendrons par la suite.

*Bilan thermique de l'absorption.* — Il est bon de préciser maintenant l'importance du problème thermique, consistant dans l'élimination aussi complète et aussi rapide que possible des calories apportées par les gaz ou libérées par la condensation de la vapeur d'eau et l'oxydation complète des vapeurs nitreuses en acide nitrique.

Par suite des pertes par rayonnement ou par échange les gaz sortent des convertisseurs à une température moyenne de  $350^{\circ}$ . On les refroidit vers  $30^{\circ}$ - $50^{\circ}$  avant de les admettre aux tours et, dès  $120^{\circ}$ , se condensent des acides faibles qui rentrent dans le circuit d'arrosage. Alors se complète à basse température l'oxydation des produits nitreux et leur passage à l'état d'acide nitrique dilué.

En rapportant les chaleurs en jeu à la tonne produite par jour, le problème revient à éliminer par heure les quantités de chaleur suivantes :

Refroidissement des gaz de $350^{\circ}$ à $120^{\circ}$ .	15 000	grandes calories
»           »       de $120^{\circ}$ à $30^{\circ}$	6.000	»
Condensation dans les réfrigérants de $120^{\circ}$		
à $30^{\circ}$ . . . . .	8 000	»
Oxydation de NO en NO <sup>2</sup> . . . . .	8 800	»
Transformation en acide à 50 o/o. . . . .	4 400	»

La chaleur d'oxydation est éliminée, en partie dans la zone des réfrigérants portés à moins de  $120^{\circ}$ , en partie dans les tours d'arrosage, il en est de même de la chaleur de transformation en acide; mais la répartition des calories dégagées n'est pas exactement connue. On ne s'écarte pas trop de la vérité en admettant que les réfrigérants éliminent les deux tiers de la chaleur d'oxydation et le quart de la chaleur de formation de l'acide.

## DIVERS TYPES D'ABSORPTION DES GAZ NITREUX

L'industrie de l'acide nitrique synthétique par combustion de l'ammoniac paraît s'être inspirée à ses débuts des procédés norvégiens de condensation adoptés aux fours à arc, sans autre modification, bien qu'elle eût à traiter des gaz six à huit fois plus riches en oxydes d'azote. Comme nous l'avons déjà indiqué sommairement, les gaz de la catalyse refroidis rapidement vers 40 ou 50° sont envoyés dans une série d'immenses tours, remplies de garnissages inattaquables, sur lesquels coule de l'eau ou des acides nitriques, dont le titre est relevé méthodiquement par circulation d'une tour à l'autre, ce qui les amène peu à peu à la tête de la série.

Le besoin d'une production immédiate, imposée par la guerre, n'a pas laissé tout d'abord aux alliés le temps d'étudier systématiquement la question de l'absorption et l'on est allé au plus pressé, copiant à grands frais les dispositifs rendus nécessaires en Norvège par la dilution des gaz à récupérer. En Allemagne même, la difficulté de captation totale des gaz nitreux et l'énorme capacité des unités d'acide nitrique synthétique ont imposé l'obligation d'un arrosage alcalin complétant l'arrosage acide, et qu'on effectuait à l'aide de solutions saturées de carbonate de sodium. On a transformé ainsi en nitrate environ 25 o/o de la production totale, mais on a évité de monter le nombre considérable de tours qu'aurait exigé la récupération acide des dernières traces de produits azotés.

Nous nous demanderons plus tard s'il n'y a pas là une erreur de principe à vouloir employer identiquement le même dispositif peu coûteux pour des gaz pauvres comme les gaz norvégiens et pour des gaz qui varient tant d'un bout à l'autre de leur traitement, puisqu'ils sont capables de fournir au mètre cube 210 à 250 grammes d'acide nitrique au sortir des convertisseurs et 2 grammes seulement en fin d'absorption. Pour le moment, nous nous contenterons de décrire les principales installations continentales et américaines.

## INSTALLATIONS FRANÇAISES

Les installations françaises du temps de guerre ont été la copie, tardivement améliorée, de l'usine de Vilvorde. Elles comportent deux parties distinctes : le système de réfrigération et les tours d'absorption.

*Système de réfrigération.* — Les gaz chauds sortant des convertisseurs passent d'abord dans un jeu d'orgue J, formé de 4 tubes en aluminium de 8 mètres de long et 35 centimètres de diamètre, raccordés en série (fig. 85). Pendant la période d'hiver, on réduit au besoin cette

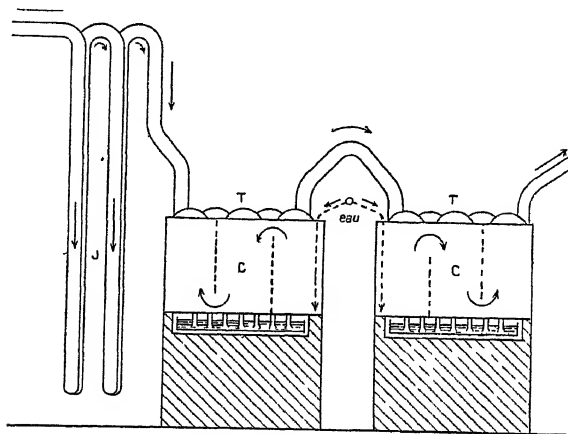


Fig. 85

longueur de moitié, en retirant du circuit l'un des deux segments de chaque tube vertical. Il faut en effet éviter l'attaque du métal, surtout

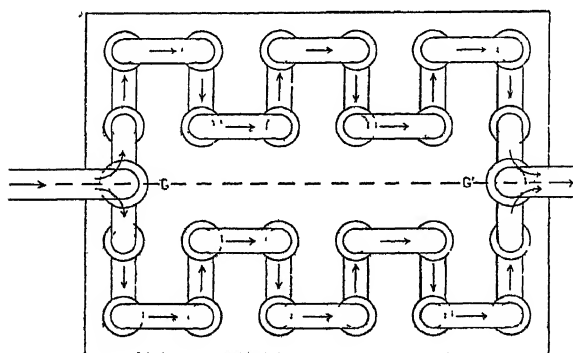


Fig. 86.

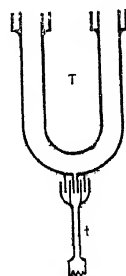


Fig. 86 bis.

aux soudures, par la condensation des liquides acides chauds pendant les 8 à 10 secondes que dure le passage des gaz. Dans ce but, on s'astreint à maintenir à  $124^{\circ}$  au moins la température à la sortie du jeu d'orgue.

Les gaz sont alors dirigés dans un circuit en grès refroidi par l'eau et qui constitue les réfrigérants proprement dits. Là commence la condensation de la vapeur d'eau et de l'acide nitrique, faible résultat de l'oxydation encore incomplète des oxydes d'azote

Pour une batterie de 48 convertisseurs, on emploie généralement deux files parallèles de douze tubes en grès en forme d'U, de 30 centimètres de diamètre et 1 m, 50 de haut (fig. 86 et 86 bis) raccordés par des demi-tores avec joint hydraulique. Ces tubes sont placés dans deux cuves à eau, dont le fond laisse passer les deux tubulures concentriques par où s'écoulent les acides condensés, et qui forment joint hydraulique au sommet du tube *t* d'évacuation. Recueillis dans une rigole de grès, ces liquides sont renvoyés aux tours d'absorption.

Les gaz sont distribués dans chaque file de tubes par une conduite de grès bifurquée G reliée au jeu d'orgue, un raccord identique G' réunit les deux courants de gaz pour les faire passer, soit dans la

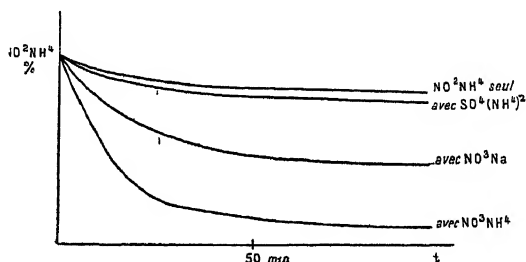
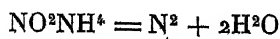


Fig 87.

cuve suivante, soit *t* dans une tour d'absorption. La réfrigération est assurée par une circulation d'eau dans les deux cuves en bois C, de  $3 \times 2$  m. 25 de base et 1 m. 50 de haut, coupées par trois cloisons en chicane.

Un séjour de 20 à 25 secondes dans les réfrigérants abaisse la température des gaz de  $125^\circ$  à  $95^\circ$  dans la première cuve et de  $95^\circ$  à  $45-50^\circ$  dans la seconde. 15 o/o environ des oxydes d'azote sont ainsi condensés sous forme d'un acide titrant de 25 à 30 o/o de  $\text{NO}^3\text{H}$ , assez souvent nitreux (0,2 à 1,5 o/o). On y trouve également de l'ammoniac qui représente une partie du gaz ayant échappé à l'oxydation catalytique et qui n'a pas été retenu à l'état de nitrate dans les jeux d'orgue. Cet ammoniac ne subsiste pas longtemps dans les acides nitriques nitreux, car il y subit rapidement une destruction complète, suivant l'équation :



Avec M. Garnier, nous avons constaté que la vitesse de décomposition du nitrite d'ammonium est influencée par certains sels. Ainsi, pour une solution à 2,5 o/o de nitrite portée à 60° la décomposition est catalysée par la présence de nitrates et tout particulièrement par le nitrate d'ammonium, bien que les sels d'ammonium n'aient pas en général d'action spécifique.

Cette solution à 2,5 o/o tombait par exemple à 2,10 o/o au bout d'une heure quand elle était pure ; à 2,04 o/o par addition de sulfate de sodium ou d'ammonium dans le même temps ; à 1,3 o/o pour 4 o/o de nitrate de sodium, et enfin à 0,34 o/o en une heure encore par une addition de 4 o/o de nitrate d'ammonium. La vitesse de décomposition était accélérée quand on forçait le taux de nitrate (fig. 87). L'acidification de la solution augmente encore la vitesse de destruction. Ainsi à 40°,

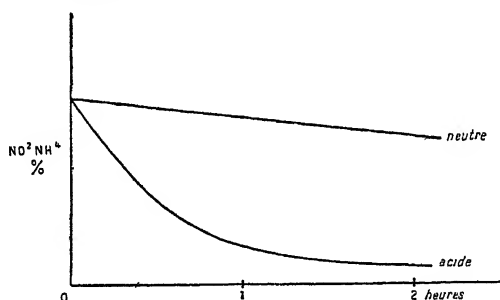


Fig. 88.

une solution à 1 o/o de nitrite contient encore 0,92 o/o de sel au bout de deux heures ; mais additionnée de la quantité équivalente d'un acide minéral, elle n'en contient plus que 0,17 o/o au bout du même temps (fig. 88)

L'ammoniac qui passe avec les gaz de la catalyse est perdu définitivement et entraîne au surplus la perte d'une quantité équivalente d'azote. La baisse de rendement à la catalyse, due à l'ammoniac qui n'a pas été touché, est donc doublée par réaction secondaire dans les acides condensés aux réfrigérants.

## TOURS D'ABSORPTION

On a d'abord employé, pour capter les gaz nitreux de 96 catalyseurs une file de sept tours identiques, dans les remplissages desquelles les gaz circulent de bas en haut, allant au devant des liquides d'arrosage. Ceux-ci sont fournis par une arrivée d'eau à la septième tour ;

le liquide est enrichi progressivement en acide nitrique, et, par une dérivation du circuit d'arrosage de chaque élément, migre petit à petit vers la tour de tête, où l'on soutire de l'acide à 50 o/o environ.

Les tours sont posées sur un socle de 2 m 50 de haut, et ont une élévation propre de 12 m 50; leur diamètre extérieur est de 4 m. 90 et leur diamètre intérieur de 4 m. 15. Le fond est constitué par plusieurs assises de briques moulées de grandes dimensions, cuites en grès, bien jointives, scellées au bitume pour l'assise inférieure et au silicate pour les couches du haut.

Le sommet forme voûte surbaissée au-dessus des remplissages.

Les parois sont constituées, au-dessous des remplissages par trois couches, au-dessus par deux couches de briques moulées, cuites spécialement, dont les joints sont disposés de façon à se contrarier, pour éviter les fuites, la couche intérieure est formée de briques à larmier et à tenons, munies de rigoles destinées à drainer les suintements

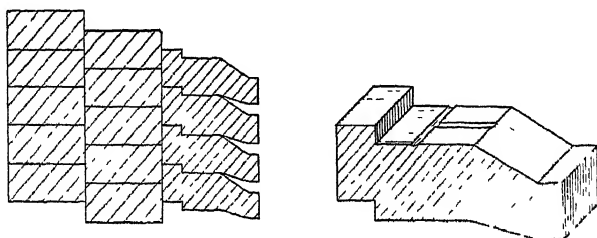


Fig. 89.

et à les ramener vers l'intérieur (fig 89). Une cheminée intérieure de 35 × 70 centimètres, allant jusqu'à 20 centimètres du haut du fût de la tour, est ménagée dans la tour et sert au retour des gaz vers le bas. Ceux-ci sont ainsi ramenés à une ouverture carrée de 50 centimètres de côté, occupée par un coude de grès en forme de sabot, qui, par le jeu d'un siphon et d'un coude carré symétrique, relie les deux tours voisines (fig. 90).

La première de la série reçoit de la même façon les gaz provenant de deux files de jeux d'orgue et de tubes réfrigérants qui confluent dans un tube de grès bifurqué.

Les remplissages sont placés sur deux grilles croisées de solives de Volvic, de 30 centimètres de haut qui reposent sur une série de piliers en Volvic de 1 m. 30.

La hauteur occupée par ces remplissages est de 8 mètres; il reste donc au-dessous du dôme de la tour un vide de 2 mètres fonctionnant comme tour d'oxydation (fig. 91). Bien que cerclées extérieurement ces

tours ne-sont pas comprises pour supporter de fortes pressions latérales ; on ne peut donc pas songer à les remplir de matériaux incoor-

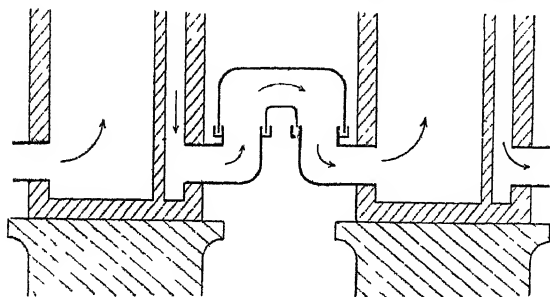


Fig. 90.

onnés, au moins sur une grande hauteur ; leur remplissage doit donc être fait de briques empilées régulièrement

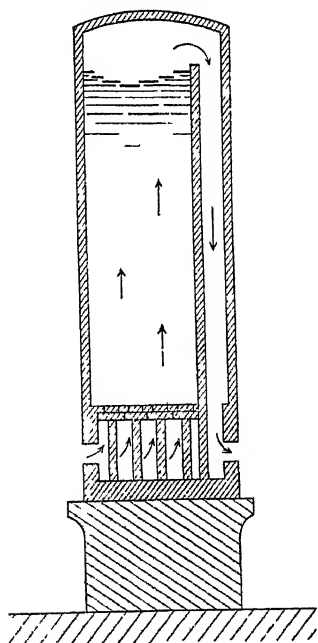


Fig. 91.

On a employé à cet effet des briques offrant la section d'un rail de 22 centimètres de long, 15 de haut et 6 de large (fig. 92) striées horizontalement. Elles sont placées en files parallèles dans une même couche horizontale, et, d'une couche à l'autre l'orientation des files tourne de 90°. Pour gagner du temps, on les a quelquefois remplacées par des briques creuses à 4 trous de 22 × 10 × 7 centimètres (fig. 93) striées verticalement, mais avec ce dispositif, la direction verticale est une direction d'écoulement privilégiée ; des « renards » s'amorcent fatalement par localisation

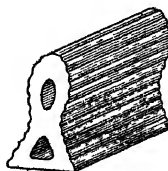


Fig. 92.

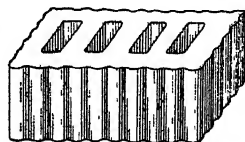


Fig. 93.

du liquide, et sa répartition irrégulière donne lieu à un mauvais contact avec les gaz.

Ces remplissages laissent environ 63 o/o de vide, la surface utile est

de 27 m<sup>2</sup> ou m<sup>3</sup> occupé, soit 2 700 m<sup>2</sup> en tout par tour. Leur inconvénient principal est leur poids énorme (100 tonnes) qui, combiné avec celui des parois, impose l'accumulation dans une tour de 260 tonnes réparties sur 42.500 briques.

Les liquides en circulation sont recueillis à la base dans 3 touries de 1 500 litres communiquant par le bas et qui alimentent quatre monte-acides automatiques, refoulant le liquide par des tuyaux d'aluminium jusqu'au sommet de la tour à raison de 15 m<sup>3</sup> à l'heure (un refoulement par minute). Une partie du liquide passe de façon continue de la tour qui le débite à la tour suivante. Les acides arrivent au sommet de la tour dans une tourie de relai qui les renvoie sur les briques, soit à travers un tube perforé formant pomme d'arrosoir, soit par un tube droit dirigé vers une lentille de Volvic posée sur le sommet du remplissage et sur laquelle l'acide rejaille (fig. 94). On a quelquefois régularisé la répartition en plaçant 2 ou 3 mètres de quartz en morceaux de 5 à 8 centimètres au sommet de la tour.

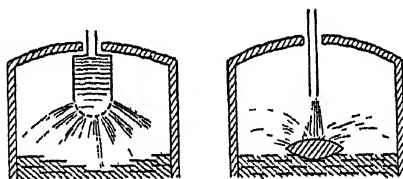


Fig. 94.

Enfin, assez tardivement, on a intercalé sur le circuit des acides des serpentins en aluminium de 8 centimètres de diamètre et 70 mètres de long, arrosés d'eau froide pour compenser la chaleur dégagée par les réactions intérieures de la tour.

Avec un tel montage, les gaz séjournent environ 24 minutes dans les tours, circulant à la vitesse de 7 centimètres à la seconde, ce qui fait une durée totale de fixation de 26 minutes à partir du moment de l'oxydation catalytique. La production journalière est d'environ 10 tonnes de NO<sup>3</sup>H, soit 20 tonnes d'acide dilué.

A ce débit, et en régime normal, les concentrations des gaz en acide nitrique possible et les concentrations des liquides d'arrosage varient dans les limites suivantes :

	NO <sup>3</sup> H (grammes au m <sup>3</sup> )	NO <sup>3</sup> H o/o dans les liquides d'arrosage
Gaz initial . . . . .	210 à 230	
Tour I. . . . .	198 à 175	53,85 à 48,5
Tour II . . . . .	192 à 162	49,5 à 41,5
Tour III . . . . .	149 à 80	41,5 à 32,5
Tour IV . . . . .	96 à 41	32,5 à 20,2
Tour V . . . . .	41 à 13	20,2 à 10,7
Tour VI . . . . .	19 à 7	10,7 à 5,5
Tour VII . . . . .	11 à 1	5,5 à 0,0

C'est donc à la quatrième tour que l'on devra renvoyer les acides faibles condensés dans les réfrigérants.

Quand la température monte, en été par exemple, il peut arriver que le titre de l'acide de la tour I soit un peu inférieur à celui de la tour II, ainsi qu'on l'a déjà expliqué. On a observé, par exemple, en juillet, les titres suivants : 49,2 — 49,9 — 42,4 dans les trois premiers liquides.

Les pertes en queue, dont l'importance oscille parfois entre 0,5 et 5 o/o, sont en moyenne voisines de 2 à 3 o/o, et même de 1 à 2 o/o, avec une bonne réfrigération. Elles dépendent principalement de la température moyenne des tours, elle-même sous la dépendance directe de la température extérieure ; on les maîtrise donc par un refroidissement des liquides appropriés à la saison.

On a cherché sans succès réel à les diminuer par une insufflation d'air en bas de la première tour, dans l'espoir d'accélérer l'oxydation du bioxyde d'azote. Le phénomène se produit bien, mais avec un réchauffement notable qui refoule et étale vers la queue les acides concentrés, et, même pour la proportion optima d'un volume d'air pour trois ou quatre volumes de gaz de la catalyse, la diminution des pertes n'atteint que 25 o/o de leur valeur.

Le seul moyen de les réduire à zéro consiste en un arrosage alcalin dans de petites tours placées en queue, où circule une solution saturée de carbonate de sodium. Dans la première de ces tours, la solution mixte de nitrite et de nitrate formée au début finit par s'acidifier, et

à ce moment tout le nitrite est transformé en nitrate qu'on soutire. Les vapeurs nitreuses provenant de la décomposition du nitrite sont retenues par les tours suivantes.

Au total, en admettant une absorption de 97 o/o dans les tours, une installation d'acide nitrique synthétique (autoclaves, convertisseurs, tours) donne un rendement de 86 à 88 o/o environ en azote de la cyanamide transformé en acide dilué.

Nous avons fait remarquer qu'il paraissait peu logique de traiter de la même façon les gaz riches du début et les gaz extrêmement dilués de la fin.

Dans les énormes tours du procédé Ostwald, établies à grands frais, le refroidissement des gaz ne se fait que par l'intermédiaire des liquides, le rendement au mètre cube de remplissage est faible ; le séjour des gaz est exagérément allongé.

On obtient déjà des résultats aussi bons, avec un appareillage beaucoup moins dispendieux, en faisant passer les gaz riches dans de petites tours simplement construites en segments de grès de 80 centimètres de diamètre par exemple, remplies de petits anneaux de grès jetés en vrac, dit anneaux de Raschig, refroidies au besoin par un arrosage extérieur, et qui, sous un volume trente fois moindre, captent en 15 fois moins de temps les  $3/4$  des oxydes d'azote, quand on refroidit les liquides. C'est seulement après ce premier épuisement, quand les gaz se rapprochent des gaz norvégiens, que l'on doit recourir aux contacts prolongés réalisés par les grosses tours. Deux de celles-ci suffisent alors au lieu des sept exigées par le montage ancien, et l'on peut réduire de moitié au moins les frais d'installation et d'exploitation des appareils de condensation.

Adoptées d'abord en Italie, puis plus tardivement en France, ces idées ont permis de doubler la puissance de condensation d'une série de six tours anciennes, grâce au passage préalable de gaz dans quatre colonnes d'arrosage de 1 mètre de diamètre et de 5 mètres du haut, avec un arrosage alcalin en queue, ne transformant en nitrate que 3 à 4 o/o de la production totale.

On aurait eu encore beaucoup mieux, et le titre des acides aurait atteint 60 o/o en  $\text{NO}^3\text{H}$ , si on avait eu l'audace de refroidir au-dessous de zéro les liquides de circulation, ainsi que vient de le démontrer la Nitrumgesellschaft.

*Installations américaines.* — Les gaz sortant des convertisseurs C sont encore admis dans un jeu d'orgue J formé de deux tubes de fonte verticaux de 6 m. 50 qui abaissent leur température à 250° environ. Quatre convertisseurs débitent ainsi leur gaz dans une caisse de réfri-

gération R formée d'une caisse de maçonnerie établie sur une cuvette d'aluminium pour recevoir les acides condensés. Ces caisses dont la

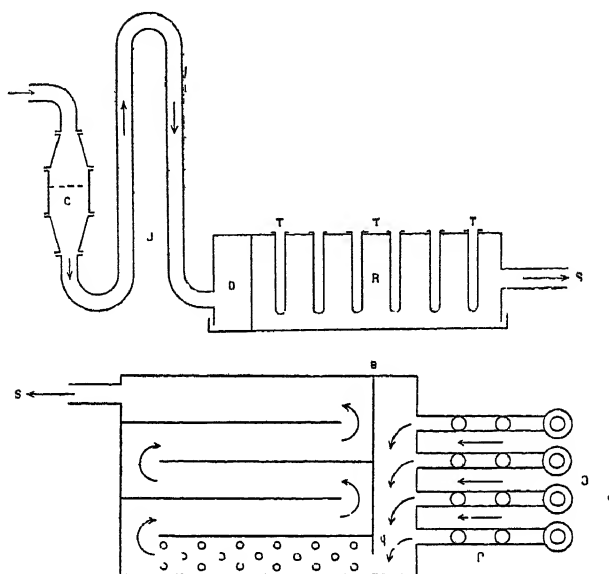


Fig 95

base mesure 6 m. 75 sur 8 mètres et les murs 2 m. 25 de haut et 35 centimètres d'épaisseur, contiennent une cloison longitudinale (fig. 95) *ab*, limitant un carneau d'arrivée des gaz, et quatre cloisons transversales qui les force à suivre un chemin, en zig-zag, pour sortir en S vers les tours d'absorption. La voûte laisse passer une série de tubes fermés de ferro-silicium de 2 mètres sur 18 centimètres de diamètre disposés en quinconce, un courant d'eau arrive par leur axe et refroidit les gaz (fig. 96). De l'acide à 20 o/o environ est ainsi condensé

Les tours, au nombre de 4, parfois précédées d'une petite tour d'oxydation, sont alternativement traversées de bas en haut et de haut en bas ; leur section est un carré de 4 m. 50 de côté ; leur hauteur atteint 25 mètres (fig. 97).

Le remplissage n'occupe que 8 mètres et repose sur une grille de

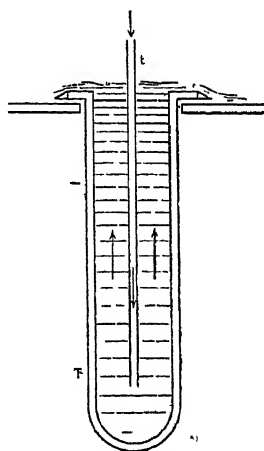


Fig. 96.

granit établie à un mètre au-dessus de la base. Il est constitué par un empilage régulier d'anneaux de grès dont la paroi intérieure porte une saillie hélicoidale pour répartir le liquide d'arrosage sur une plus grande surface. Cinq distributeurs *d*, à pomme d'arrosoir reliés à une tourie de relai T (fig. 98) répartissent le liquide d'arrosage dans toute la section de la tour. L'ensemble constitue donc en réalité un ensemble de tours d'absorption et de tours d'oxydation de volume double.

Les acides produits sont refroidis à leur sortie par circulation dans un long conduit de ferro-silicium RR'R'' plongé dans un puits de 35 mètres de profondeur rempli d'eau ; la remontée des acides est assurée par injection latérale d'air comprimé, en *a*, qui émulsionne l'acide et le renvoie à la tourie de relai T.

On a reproché à ce dispositif de compliquer

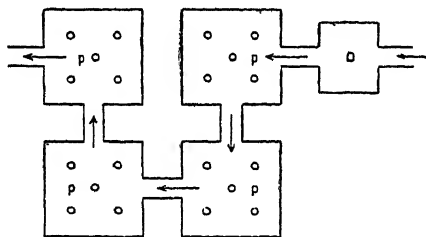


Fig. 97.

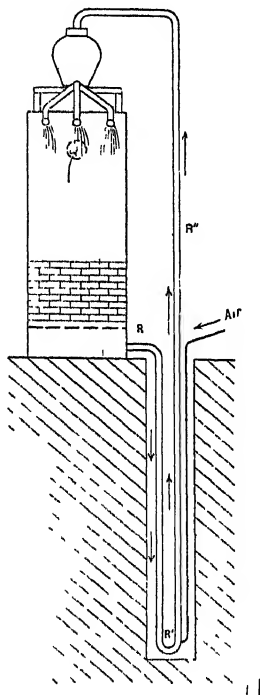


Fig 98

beaucoup le montage dans le caisson de refroidissement, où la surveillance de la cuvette d'aluminium est particulièrement difficile, et où l'arrosage des tubes de refroidissement donne lieu à de fréquentes rentrées d'eau.

*Installations allemandes.* — A *Hœchst*, les gaz provenant des convertisseurs contiennent seulement assez d'oxygène pour transformer tout l'azote brûlé en anhydride azoteux. Ils sont amenés aux environs de 150° aux organes d'absorption, par des conduites de fonte calorifugées.

Bien que destinés à fournir de l'acide nitrique, on leur a appliqué le principe qui domine les brevets des *Farbwerke* pour la préparation des nitrites et qui consiste en un refroidissement brusque des gaz, séparant l'eau produite pendant la catalyse, avant que le bioxyde

d'azote n'ait eu le temps de se peroxyder Les gaz sont donc amenés dans des réfrigérants puissants où ils sont brusquement laminés au contact de parois métalliques refroidies puis envoyés, après mélange d'air, aux quatre files de tours d'absorption, qui travaillent à peu près dans les mêmes conditions que les tours françaises.

Chacun des quatre groupes d'absorption comprend d'abord les réfrigérants en deux séries superposées de 8 éléments, groupés à chaque étage en parallèle, il y a ainsi en tête de chaque série de tours 16 réfrigérants élémentaires (fig. 99).

Chaque élément est formé d'un système de deux cylindres d'aluminium concentriques, distants de 1 centimètre environ, d'une hauteur totale de 2 mètres et d'un diamètre moyen de 80 centimètres. Le gaz y arrive par une conduite axiale en aluminium terminée par une quadruple fourche; il en sort par un dispositif symétrique relié au réfrigérant de l'étage inférieur. Chaque élément est immergé dans une cuve où circule de l'eau froide et le gaz qui a liché une surface active de 128 mètres carrés environ arrive à la base de la première tour à 10° ou 30° suivant la saison. Il est à noter que c'est la seule partie de l'installation où l'on ait employé de l'aluminium.

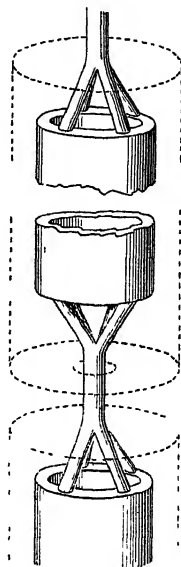


Fig. 99

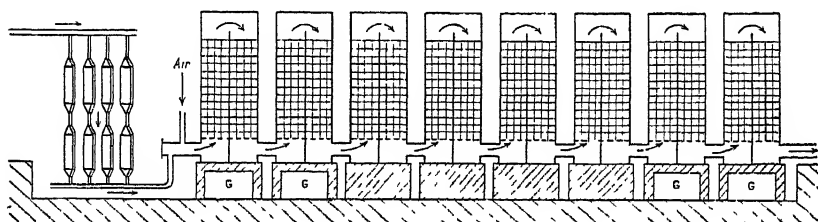


Fig. 100

Des huit tours, les six premières sont en briques, réunies par un liant silicaté; les deux dernières sont en tôle, garnies intérieurement de briques et réservées à l'arrosage alcalin. La hauteur utile est de 12 m. 50; le diamètre de 6 mètres; elles sont placées sur un socle de 5 à 6 mètres de haut. Une cheminée de 130 mètres facilite le tirage (fig. 100).

Les parois des tours acides sont formées de trois couches de briques moulées, dont les joints se contrarient les uns les autres de façon à réduire les suintements ; la couche intérieure est formée de briques à larmier, la couche intercalaire de pannes minces. On retrouve donc ici les détails de l'installation de Vilvorde, mais, d'ailleurs, le fabricant des briques est le même industriel de Coblenze (fig. 101).

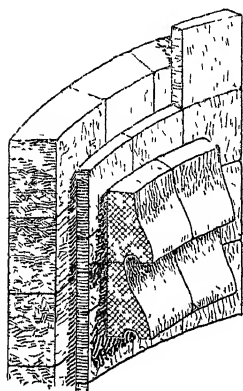


Fig. 101.

Cependant les tours allemandes se différencient des tours belges par l'établissement d'un mur diamétral forçant les gaz à circuler en sens contraire dans les deux moitiés, enfin le remplissage est également différent : on l'a réalisé par l'empilage régulier, l'axe vertical, de petits cylindres de terre analogues à ceux qu'on utilise dans les Glover. Sous cette forme, les six premières tours sont à peu près équivalentes à douze tours belges de plus petit diamètre ; mais le débit des gaz nitreux y est 4 à 5 fois plus fort pour une même section.

Comme on l'a déjà vu, les gaz refroidis reçoivent avant d'entrer dans la première tour l'appoint d'air secondaire nécessaire pour la transformation complète de l'azote en acide nitrique ; il se produit un léger échauffement, dû à l'oxydation qui en résulte immédiatement.

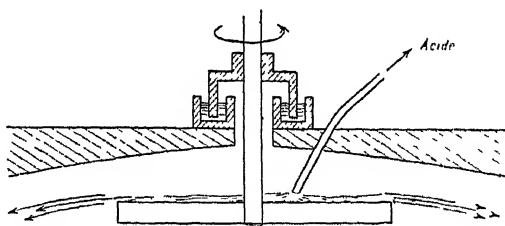


Fig. 102.

La circulation des acides d'arrosage se fait ici au moyen de pompes rotatives en nickel-ferro-chrome débitant dans une canalisation en ferro-silicium un volume de 15 mètres cubes à l'heure. La répartition des acides au haut des tours a été réalisée, de façon paraît-il parfaite, en les faisant arriver au centre d'une plaque de porcelaine circulaire tournant autour d'un axe vertical à la vitesse de 100 tours à la minute (fig. 102). Enfin à la première et à la deuxième tour, on a intercalé sur le circuit des acides six groupes G, G' de 20 spires de ferro-silicium,

d'un diamètre de 10 centimètres et d'un développement total de 1 000 mètres. Un arrosage continu à l'eau froide permet de maintenir à 40° la température de l'acide de tête.

L'arrosage est réalisé en queue à l'aide de carbonate de sodium à 40 o/o, refroidi comme précédemment.

Quand on marche à plein, c'est-à-dire de 50 à 60 tonnes par file de tours, il faut compter sur des pertes de 25 o/o en queue des tours acides, rabattues à 4 o/o en queue des tours alcalines. Le cinquième de la production donc est récupéré à l'état de nitrate.

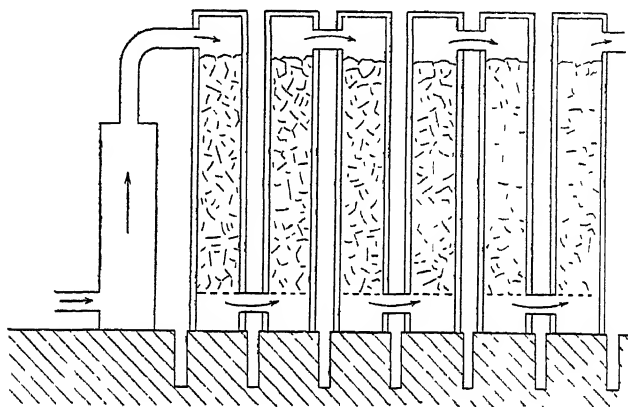


Fig 103

A *Oppau*, les gaz des convertisseurs entrent, à une température voisine de 150°, dans trois séries de tours gigantesques, remplies de quartz.

La tour de tête n'a que 15 mètres de haut sur 6 de diamètre ; elle est construite en quartzite et cerclée de fer. Elle sert simplement de réfrigérant et de tour d'oxydation. Les quatre suivantes ont 25 mètres de haut et 6 mètres de diamètre ; elles sont reliées alternativement par le bas et par le haut (fig. 103). La première seule est arrosée par un acide refroidi, par un dispositif rappelant tout à fait celui d'*Hœchst*.

Enfin les deux dernières de chaque série fonctionnent comme tours alcalines et sont arrosées au carbonate de sodium.

Les liquides des trois séries sont reçus, au bas des trois tours de même rang, dans un réservoir briqueté de 20 m<sup>3</sup>, placé en contre-bas ; une pompe en ferro-silicium, avec vannes de nichrome, alimente ces trois tours de même rang dans les trois séries à raison de 100 m<sup>3</sup> à l'heure, et y distribue l'acide remonté par le jeu d'un pulvérisateur

Grâce au fonctionnement spécial de la première tour d'oxydation et à l'emploi du réfrigérant puissant à la seconde, on arrivait à réduire à 20 o/o les pertes en queue des tours acides.

*Tendances actuelles.* — Pour avoir un acide concentré du premier jet, on tend à faire la combustion de l'ammoniac dans l'oxygène pur, dilué de vapeur d'eau, qu'on condense ensuite brusquement. On peut remarquer encore dans les installations récentes l'emploi de matériaux inattaquables et la réfrigération des liquides d'arrosage à des températures parfois inférieures à zéro. Ce dernier point est essentiel. En accélérant l'oxydation du bioxyde d'azote, il permet de réduire considérablement le volume des tours d'absorption et d'échapper ainsi à la sujétion de leurs constructions en briques et à l'obligation des remplissages grossiers.

Actuellement on utilise des tours de condensation formées de segments de grès de 1 m. 60 à 2 mètres de diamètre, avec une base de ferrosilicium à 10 o/o ; le nombre des joints est réduit dans le rapport de 1 000 à 1. On peut alors utiliser des remplissages à grand rendement, comme les anneaux de Raschig, malgré leur prix, la production des tours dépasse 3 kilogrammes de  $\text{NO}^3\text{H}$  à l'heure, au mètre cube, et l'absorption des gaz nitreux est pratiquement complète.

Précédées d'une chaudière utilisant les gaz chauds des convertisseurs et d'un condenseur multitubulaire en  $\text{V}_2\text{A}$  (acier au nickel chrome de Krupp), de telles tours, alimentées par des pompes et des serpentins de réfrigération en métal, n'exigent qu'un entretien négligeable et on a vite retrouvé l'argent immobilisé dans l'emploi de matériaux de choix.

Fausser, de son côté, met au point l'absorption sous pression (qui permet de relever le titre de l'acide) grâce à l'emploi des nouveaux aciers, mais la fatigue des compresseurs et des catalyseurs fait craindre qu'on ne puisse tirer de la pression tout le parti qu'on était en droit d'en attendre.

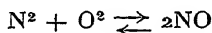
## BIBLIOGRAPHIE

- (<sup>1</sup>) BAKER. — *Trans. Chem. Soc.*, t. XCI, p. 1862 (1907)
- (<sup>2</sup>) JONES. — *Trans. Chem. Soc.*, t. CV, p. 2310 (1914)
- (<sup>3</sup>) DIXON et PETERKINE. — *Trans. Chem. Soc.*, t. LVII, p. 590 (1890) et t. LXXV, p. 629 (1899)
- (<sup>4</sup>) WOURTZEL. — *Comptes Rendus*, t. CLXX, pp. 109 et 229 (1920).
- (<sup>5</sup>) SANFOURCHE. — *Bull. Soc. Chimique*, t. XXV, p. 633 (1919) et t. XXXI, p. 1248 (1922).
- (<sup>6</sup>) BODENSTEIN. — *Zeit. für Elektrochemie*, t. XXXIV, p. 183 (1918)
- (<sup>7</sup>) RIDEAL. — *Journal Ind. Eng. Chem.*, décembre 1920.

## L'ACIDE NITRIQUE PAR L'ARC ÉLECTRIQUE

On sait que l'échauffement extrême de l'air, suivi d'un refroidissement brusque, donne lieu à la production de bioxyde d'azote, qui, formé aux hautes températures, a pu traverser la zone des températures intermédiaires sans subir de décomposition complète.

Nernst (<sup>1</sup>), Haber (<sup>2</sup>) et Le Blanc (<sup>3</sup>) ont étudié l'équilibre .



qui doit satisfaire à la relation .

$$K = \frac{C_{\text{No}}^2}{C_{\text{O}^2} \times C_{\text{N}^2}}$$

L'étude des valeurs de K, qui satisfont à la relation :

$$\frac{d \log K}{dt} = - \frac{Q}{RT^2}$$

leur a montré la faible variation de la chaleur de réaction Q jusqu'à 2 000°, et, dans ces limites, Nernst a pu représenter toutes les conditions de l'équilibre par la formule :

$$\log K = - \frac{4726}{T} + 0,544$$

tandis que Haber préférerait :

$$\log K = - \frac{4730}{T} + 0,537$$

T étant la température absolue.

Dans le cas de l'air, on calcule ainsi la température nécessaire à l'obtention d'un titre donné en bioxyde d'azote (exprimé en volumes) :

NO o/o	T (Haber)	T (Nernst)
0,1	1 504	1 500
0,5	1 936	1 928
1,0	2 211	2 202
2,0	2 583	2 571
5,0	3 347	3 327
10,0	4 414	4 381

On a également déterminé les vitesses de décomposition et de for-

mation du bioxyde, que nous exprimerons en donnant pour chaque température le temps nécessaire à la formation de la moitié du NO possible, ou le temps nécessaire à la décomposition de la moitié de NO existant.

t. C.	1/2 réaction	1/2 décomposition
1 000°	81,6 ans	32 heures
1 500°	30 heures	3,3 minutes
1 900°	2 minutes	1 seconde
2 100°	5 secondes	$70 \cdot 10^{-9}$ seconde
2 500°	$10 \cdot 10^{-3}$ seconde	$0,35 \cdot 10^{-9}$ seconde
2 900°	$35 \cdot 10^{-6}$ seconde	$0,2 \cdot 10^{-6}$ seconde

Le bioxyde d'azote se décompose donc beaucoup plus vite qu'il ne se forme et sa synthèse ne peut être observée aux dépens de l'air que si l'on entraîne en les refroidissant les produits de la réaction.

La nature et la proportion de ces produits dépendent tout à la fois de l'intensité du courant qui a traversé le gaz, de la différence de potentiel entre les électrodes, de la pression et de la composition des gaz, enfin, de la vitesse de refroidissement ; il est possible, comme le montrent des expériences récentes de Brunner et Naville que la nature des électrodes joue un rôle catalyseur.

*Influence des facteurs électriques.* — Warburg et Leithäuser <sup>(4)</sup> ont observé que les composés oxygénés de l'azote, ont, comme l'ozone, une bande d'absorption caractéristique dans l'infra-rouge (à 5,81  $\mu$  pour N<sub>2</sub>O<sup>5</sup>, à 4,45  $\mu$  pour N<sub>2</sub>O ; à 6,12  $\mu$  pour NO<sup>2</sup> ; à 4,74  $\mu$  pour l'ozone).

Grâce à ce réactif spécial, ils ont constaté les faits suivants en opérant sur l'air :

1° Avec les faibles intensités de courant et les fortes différences de potentiel, les décharges obscures ou effluves produisent surtout de l'ozone ; mais en même temps il se forme un peu de protoxyde N<sub>2</sub>O et d'anhydride azotique, provenant de l'action de l'ozone sur le bioxyde ou le peroxyde.

2° Avec les intensités de courant assez fortes pour donner lieu à des étincelles, la proportion de protoxyde baisse, comme celle d'ozone, et l'on obtient surtout du peroxyde.

3° Enfin, avec des courants intenses, donnant lieu à un arc électrique, on n'obtient plus que du peroxyde et pas d'ozone.

Ces expériences s'entendent pour un gaz retiré de la zone de réaction depuis un instant, et où l'oxydation spontanée du bioxyde initial a eu le temps de se parachever.

*Influence du refroidissement* — Brinner et Durand <sup>(5)</sup> ont montré qu'en faisant éclater l'arc dans une ampoule de quartz plongée dans un mélange réfrigérant, et dans laquelle l'air était renouvelé lentement, on condensait une quantité de produits nitreux correspondant à la concentration suivante de bioxyde ayant échappé à la décomposition :

Bain réfrigérant	NO o/o
— 15°	5 à 6 o/o
— 78°	12-15 o/o
— 192°	20 o/o

### MÉCANISME DE L'OXYDATION DE L'AZOTE DANS L'ARC

Il n'est pas possible de raccorder quantitativement les données de Nernst et de Haber avec les expériences faites sur l'arc, c'est-à-dire à température beaucoup plus élevée.

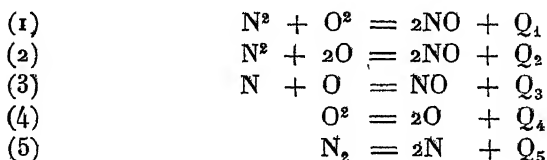
Parmi tant d'autres expériences, les rendements de 20 o/o qui viennent d'être signalés, impliqueraient par extrapolation des formules de Nernst, des températures de 7000° qui n'ont pas de signification. La raison en est que la réaction :



est remplacée à température élevée par d'autres réactions auxquelles prennent part les atomes d'oxygène et d'azote, libérés, par la dissociation des molécules

D'après Langmuir <sup>(6)</sup>, cette dissociation est déjà appréciable pour l'oxygène dès 2 400°, dans l'arc elle est donc très avancée, par opposition à la dissociation de l'azote, qui ne doit pas affecter plus de 5 o/o du gaz vers 3 500°.

On doit donc s'attendre à voir se produire simultanément les cinq réactions.



qui obéissent aux relations :

$$K_1 = \frac{C_{\text{NO}}^2}{C_{\text{N}_2} \times C_{\text{O}_2}} \quad K_2 = \frac{C_{\text{NO}}^2}{C_{\text{N}_2} \times C_{\text{O}}^2} \quad K_3 = \frac{C_{\text{NO}}}{C_{\text{O}} \times C_{\text{N}}} \\ K_4 = \frac{C_{\text{O}}^2}{C_{\text{O}_2}} \quad K_5 = \frac{C_{\text{N}}^2}{C_{\text{N}_2}}$$

avec les conditions du type :

$$Q = - RT^2 \frac{d \log K}{dT}$$

A la réaction (1), dont le calcul extrapolé conduit à des résultats inconciliables avec la pratique, doit se superposer une autre source de bioxyde d'azote, et il suffit d'admettre que les  $K$ , relatifs aux équations (2) et (3), soient plus élevés que  $K_1$  pour rétablir l'accord entre la théorie et la pratique. De ces deux réactions réalisables aux hautes températures, seule, la réaction (2) paraît devoir jouer un rôle important, comme étant la moins exothermique. La chaleur de dissociation de la molécule d'azote est en effet de l'ordre de — 150 000 calories ; celle de l'oxygène est probablement équivalente. Or on a .

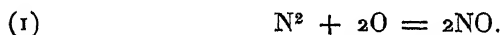
$$\begin{aligned} Q_2 &= Q_1 - Q_4 \\ 2Q_3 &= Q_1 - Q_4 - Q_5 \end{aligned}$$

$Q_2$  et  $Q_3$  sont donc positifs, et on a :

$$Q_2 < 2Q_3.$$

Quand la température s'élève, il faut donc s'attendre à voir baisser le rendement des deux réactions (1) et (2), et l'on ne peut espérer arriver un jour à transformer en bioxyde d'azote la totalité de l'oxygène de l'air.

La réalité de la première des réactions étudiées précédemment a été vérifiée par Fischer, qui, en faisant réagir sur l'azote de l'oxygène « activé », c'est-à-dire dissocié par l'étincelle électrique, a obtenu du bioxyde d'azote aux dépens des atomes d'oxygène qui n'avaient pas encore eu le temps de se recombiner, la réaction n'a pu être que la suivante :



La possibilité de la réaction (3) résulte de l'influence de l'enrichissement de l'air en oxygène, opération qui majore naturellement le rendement en bioxyde d'azote, mais dans des proportions bien plus considérables que ne permettent de le prévoir les deux équations (1) et (2). Les divers auteurs qui se sont occupés de la question ont obtenu des résultats très différents dont la divergence s'explique par les conditions disparates dans lesquelles ils ont opéré ; mais, de toute façon, avec des gaz contenant volumes égaux d'oxygène et d'azote, les rendements ont été toujours d'au moins 25 o/o supérieurs à ceux que donnait l'air, et parfois l'amélioration a été de plus de 50 o/o.

Or, quand on substitue à l'air, c'est-à-dire à un mélange contenant respectivement 21 d'oxygène et 79 d'azote, un mélange à 50 o/o de

chaque constituant, les concentrations de bioxyde se modifient de la façon suivante, dans l'hypothèse des trois réactions possibles, portant seulement sur une faible fraction du total :

Dans le cas (1) :

$$\begin{aligned} \text{au lieu de : } C_{\text{NO}}^2 &= K_1 \times 21 \times 79 \\ \text{on aura : } C_{\text{NO}}^2 &= K_1 \times 50 \times 50 \end{aligned} \quad \text{d'où } \frac{C'_{\text{NO}}}{C_{\text{NO}}} = 1,23$$

Dans le cas (2) :

$$\begin{aligned} \text{au lieu de : } C_{\text{NO}}^2 &= K_2 \times 65 \times 35 \times 35 \\ \text{on aura : } C_{\text{NO}}^2 &= K_2 \times 33 \times 66 \times 66 \end{aligned}$$

car ici tout l'oxygène doit être compté comme dissocié, et occupant respectivement 42 volumes, contre 79 d'azote, ou 100 volumes, contre 50 d'azote

$$\text{d'où : } \frac{C'_{\text{NO}}}{C_{\text{NO}}} = 1,36.$$

Enfin, le cas (3) correspond à :

$$\begin{aligned} C_{\text{NO}} &= K_3 \times 21 \times 79 \\ \text{et à : } C'_{\text{NO}} &= K_3 \times 50 \times 50 \end{aligned} \quad \text{d'où } \frac{C'_{\text{NO}}}{C_{\text{NO}}} = 1,51.$$

Les relèvements de 50 o/o et plus observés dans certaines expé-

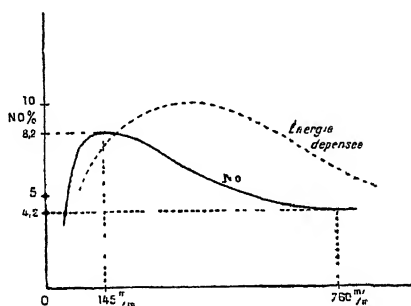


Fig 104

riences impliquent forcément la production de la réaction (3). La démonstration ainsi faite de la dissociation des molécules d'oxygène et même d'azote, dans les régions chaudes de l'arc, permet de comprendre les expériences de Haber, Koenig et Platou, reprises récemment par Brinner et Naville, qui montrent le rôle de la pression sur le rendement, et l'existence d'un optimum aux environs de 150 millimètres de pression (fig. 104).

L'énergie dépensée dans l'arc varie en effet avec la pression et passe elle aussi, par un maximum, mais le rendement en bioxyde ne s'en

ressent que tardivement, quand la pression diminue, à cause de l'influence compensatrice de la dissociation de l'oxygène qui se trouve favorisée par la dépression.

De tout ce qui précède il résulte que l'on serait en droit de s'attendre à des rendements industriels supérieurs à ceux des formules de Nernst ou de Haber, et cependant, les fours actuels sont loin d'y atteindre

La raison en est dans la trop faible durée de contact des gaz avec l'arc, durée qu'on ne peut augmenter sans diminuer proportionnellement le rendement électrique déjà si faible. A cette cause de diminution vient s'ajouter la difficulté de soustraire rapidement les gaz à la chaleur de l'arc, pour les amener à une température où la vitesse de décomposition du bioxyde d'azote prend une valeur négligeable.

---

## LES FOURS A ARC

L'arc électrique est produit par le passage du courant électrique à travers une colonne d'air surchauffée par le courant lui-même, et maintenue conductrice par l'ionisation qui en résulte. C'est en somme un courant assez instable passant dans un conducteur déformable qu'on peut déplacer soit par soufflage, soit par l'action d'un champ magnétique. Quand cette déformation devient trop forte, elle risque d'éteindre l'arc par dispersion des ions ou refroidissement des électrodes et des parois, qui perdent alors la propriété d'émettre les électrons qui entretiennent la conductibilité.

A ce point de vue, les arcs alternatifs sont moins stables que les arcs continus, car les électrodes fonctionnent toutes deux dans ce cas comme cathode à chaque demi-période, en émettant des électrons, et elles doivent être maintenues incandescentes pour assurer la conductibilité de l'air. D'autre part, Mme Ayrton a montré que pour un arc de longueur  $l$ , et laissant passer un courant  $i$ , la force électromotrice est donnée par la formule :

$$e = A + B.l + \frac{C + D.l}{i}.$$

A, B, C, D dépendant des électrodes et de l'atmosphère. Quelles que soient les dimensions de l'appareil, il existe donc une tension minima (nécessaire à l'ionisation de l'atmosphère) au-dessous de laquelle l'arc ne s'allume pas.

Dans le cas d'un arc alternatif, dont la tension est donnée en fonction du temps par la courbe, l'arc ne fonctionne que dans les intervalles de temps  $t_0t'_0$  et  $t_4t'_4$ , séparés par une période d'arrêt. Comme pendant cet arrêt, le refroidissement du métal des électrodes est d'autant plus rapide que sa chaleur spécifique est plus faible (ou son poids atomique plus fort) on voit apparaître ici l'influence du métal, au moins sur la stabilité de l'arc (fig. 105).

La formule de Mme Ayrton montre d'autre part que l'énergie dépensée dans l'arc est :

$$ei = A.i + B.li + C + D.l.$$

elle croît, à intensité égale, avec la longueur de l'arc et par conséquent

avec son soufflage, mais le rendement en bioxyde d'azote, rapporté au kilowatt-heure, ne varie pas de la même façon. D'abord croissant par suite d'un meilleur contact avec la flamme, il arrive bientôt à fournir la concentration limite en bioxyde, et au delà le rendement du kilowatt baisse après être passé par un maximum. Quand le soufflage de l'arc est obtenu par action directe de l'air, il faut remarquer de plus que les produits azotés formés sont de plus en plus dilués et plus difficiles à récupérer

Il y a donc pour chaque dispositif une dimension optima de l'arc et une vitesse optima du courant gazeux

En pratique, à cause de la décomposition subie par le bioxyde d'azote avant son refroidissement aux environs de  $1\,200^{\circ}$ , la teneur de l'air en NO ne dépasse pas 1 à 2 o/o en volume ; elle est quelquefois encore moins forte dans les dispositifs qui réalisent mal le refroidis-

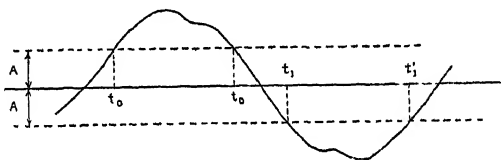


Fig 105

sement des gaz ou dans lesquels l'air n'est qu'imparfaitement touché par la flamme.

Actuellement, il ne paraît rester en présence qu'un petit nombre de types de fours à arc (<sup>1</sup>).

Le four Birkeland et Eyde qui a triomphé du four Schönherr en Norvège, et qui utilise près de 75 000 kilowatts dans la région de Nottoden. Une filiale de 12 000 kilowatts se trouve en France, à Soulom, dans les Pyrénées.

Le four Pauling, utilisé surtout dans les usines d'Italie de Legnano et de Pontemanollo, ainsi qu'au Tyrol et dans les Alpes françaises, à la Roche de-Rame ; on peut y rattacher le four Guye, d'un type très voisin.

Enfin le four Mosciki qui apparaît en Suisse, à Chippis notamment, le four Siebert et le four Kilburn-Scott, en période de lancement.

Comme nous l'avons déjà dit, tous ces dispositifs sont presque partout grevés de frais d'installation énormes, à cause du gaspillage d'énergie auquel ils donnent lieu, et que ne compense pas suffisamment la simplicité relative de leurs organes électriques et le peu de main-d'œuvre qu'ils réclament pour leur surveillance et leur entretien.

## FOUR BIRKELAND ET EYDE

Ce four a été lancé vers 1904, il a dû son succès à une assez grande simplicité de construction et à la possibilité de construire de grandes unités de 2 000 à 4 000 kilowatts qui donnent un meilleur rendement, un meilleur chauffage préalable des gaz et permettent de réduire beaucoup la main-d'œuvre et les frais d'entretien.

L'étalement de l'arc y est réalisé au moyen d'un champ magnétique.

Si l'on imagine deux électrodes horizontales E et E' entre lesquelles jaillit un arc, un champ magnétique H horizontal, perpendiculaire à la ligne EE' (fig. 106) déformera l'arc vers la partie supérieure du

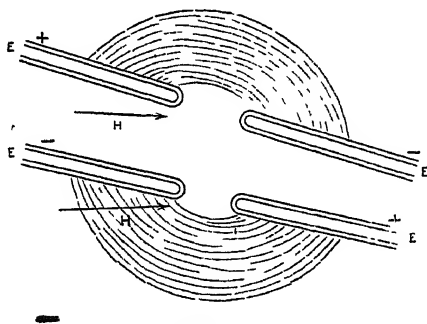


Fig 106

plan, vertical passant par les électrodes, quand E sera anode, vers la partie inférieure quand E sera cathode. La flamme prend à peu près la forme d'un demi-cercle.

Avec un courant alternatif, le renversement de l'étalement se reproduira toutes les demi-périodes, et à l'œil, l'arc semblera former un disque circulaire, à cause de la persistance des impressions lumineuses.

Dans l'appareil industriel le champ est produit par les deux pôles d'un électro-aimant MM' de 25 centimètres de diamètre, excités par deux bobines BB' et dont la culasse est formée des pièces de soutien S du four.

Le courant est amené par deux électrodes perpendiculaires au plan de figure, projetées en E (fig. 107) constituées par deux tubes de cuivre de 15 millimètres traversés par un courant d'eau qui en évite la fusion.

L'écartement de ces électrodes est en moyenne de 8 millimètres. Une simple bobine de réactance mise dans le circuit permet à un seul ouvrier de régler la marche de plusieurs fours.

On travaille généralement sous 5 000 volts avec des intensités de 600 à 800 ampères.

L'arc s'étale dans la chambre AA' de 10 centimètres d'épaisseur et 2 mètres à 2 m. 50 de diamètre, limitée par deux murs de briques

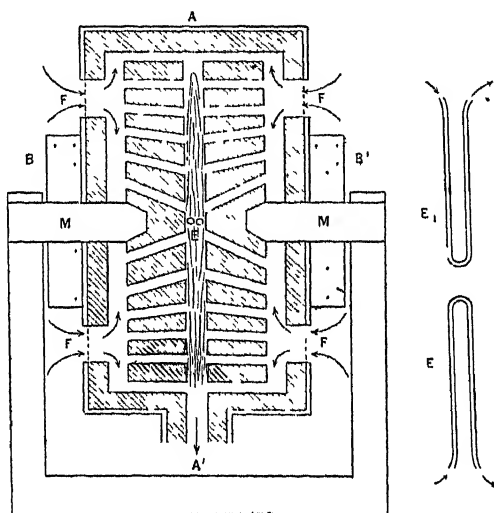


Fig. 107.

réfractaires de 20 centimètres d'épaisseur, formant réchauffeur d'air. Le tout est entouré d'une caisse de tôle calorifugée.

La circulation des gaz est assurée par un aspirateur situé dans le groupe des appareils de condensation ; l'air pénètre par quatre fenêtres F munies de filtres métalliques, il circule en se réchauffant dans les carreaux du massif réfractaire, traverse ou longe la flamme de l'arc, pour sortir en A' vers les refroidisseurs et les tours de récupération.

On admet que 3 à 4 o/o seulement de la chaleur sont utilisés pour la production endothermique de bioxyde d'azote ; 6 à 7 o/o sont perdus par rayonnement ; 90 o/o sont emportés par les gaz qui sortent à 1 200° environ.

Ces gaz contiennent en moyenne 1,25 o/o de NO en volume, pour une circulation moyenne de 2,1 mètres cubes d'air froid par kilowatt et par heure. Il faut donc faire passer 28 000 mètres cubes d'air froid

pour obtenir une tonne de  $\text{NO}^3\text{H}$ , d'où une production de 63 à 64 grammes de  $\text{NO}^3\text{H}$  au kilowatt-heure.

En comptant pour le travail efficace de l'année une durée de 8 500 heures, le rendement réel du kilowatt-an est de 540 kilogrammes de  $\text{NO}^3\text{H}$ . Dans les grosses installations nouvelles, on compte atteindre 600 kilogrammes.

#### FOUR PAULING

Dans le four Pauling, l'arc est soufflé par le courant d'air injecté dans l'appareil, son emploi s'est généralisé dans les Alpes, et, par quelques perfectionnements de détail, il a pris sa forme définitive, comme dans les usines italiennes du groupe Rossi, qui a équipé de la sorte 20 000 kilowatts environ.

Les fours sont constitués par des massifs réfractaires de 1 mètre de

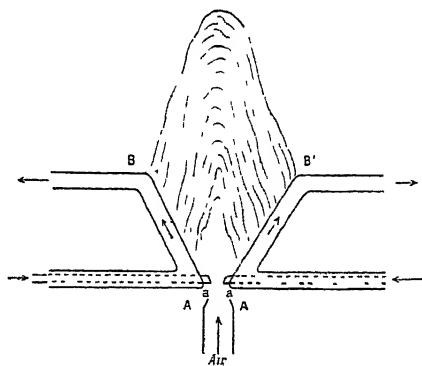


Fig. 108.

base et 2 m 50 de hauteur, coupés en deux par une cloison médiane, qui limite deux fours étroits en forme de cheminée aplatie.

Dans chacun d'eux se trouvent les couples d'électrodes AB et A'B' (fig. 108) en forme dite d'électrodes « à corne », constituées par des tubes d'aluminium traversés par un courant d'eau. La substitution de l'aluminium au fer augmente le rendement, d'après les brevets Rossi, en supprimant la décomposition catalytique de l'oxyde d'azote sous l'action des poussières de fer entraînées par le courant gazeux. Dans les fours actuels, les branches en regard des électrodes sont à angle droit, elles ont une longueur de 40 centimètres, sont distantes

de 70 centimètres à leur partie supérieure, et de 4 centimètres à leur base. On met en général plusieurs fours en série. L'arc est amorcé à l'aide de deux fers plats *a, a*, glissant le long de la branche horizontale inférieure des électrodes, puis on injecte l'air par la conduite *G*. L'arc remonte, s'étale en une flamme de 70 centimètres environ au-dessus des cornes, pour une tension de 5000 à 6000 volts, et une intensité voisine de 100 ampères. Tous les trois à quatre jours on change les électrodes.

Le contact des gaz avec l'arc est moins parfait que dans les fours norvégiens, et le réchauffage préalable n'y est plus assuré ; c'est la rançon inévitable d'une extrême simplicité de montage. Aussi la teneur des gaz en bioxyde d'azote est-elle faible, de 0,8 o/o seulement,

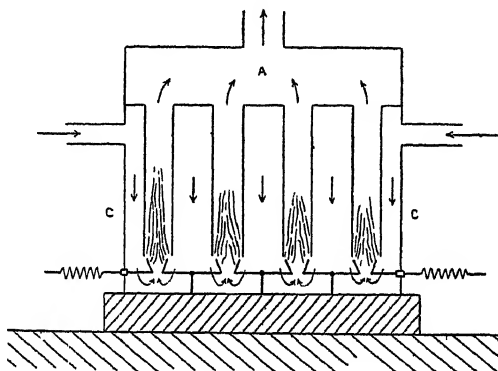


Fig. 109.

et doit faire passer 42 000 mètres cubes de gaz froids pour réaliser la production d'une tonne de  $\text{NO}^3\text{H}$ .

On assure cependant que le rendement du kilowatt-heure atteindrait 75 grammes de  $\text{NO}^3\text{H}$ , soit une production d'environ 640 kilogrammes par kilowatt-an.

C'est un dispositif tout à fait analogue, travaillant à l'aspiration, mais avec récupération de chaleur, qui constitue le four genevois de Guye. La figure 109 donne le schéma de quatre fours groupés en série, entourés d'une caisse *C* formant récupérateur de chaleur et couplés sur un tuyau d'aspiration commun *A*.

#### FOUR MOSCIKI

Ces fours sont le premier exemple de four pratique à arc tournant, dont le mouvement est provoqué par un champ magnétique.

Ils ont été montés en Suisse, à Chippis, sur une puissance totale

de 12 000 kilowatts, et travaillent sous 8 000 volts. L'arc éclate entre une électrode verticale E et le fond d'une caisse de fonte close, de capacité assez réduite, traversée par le courant d'air GS ; un manchon isolant renforcé à la traversée I du fond de la caisse, établit l'indépendance électrique de ces deux pièces. Le tout est entouré d'une caisse alimentée d'eau, qui assure le refroidissement rapide des gaz et permet de récupérer en V une partie de la chaleur perdue sous forme de vapeur (fig. 110).

La rotation de l'arc A est assurée par une bobine B, centrée sur l'appareil et traversée par un courant continu, qui produit un champ magnétique vertical dans le four, à angle droit de la direction générale de l'arc. Le seul inconvénient du procédé est que l'arc ne balaie qu'une partie du courant d'air à chaque instant, mais le refroidissement rapide des gaz relève un peu la proportion de bioxyde d'azote formé

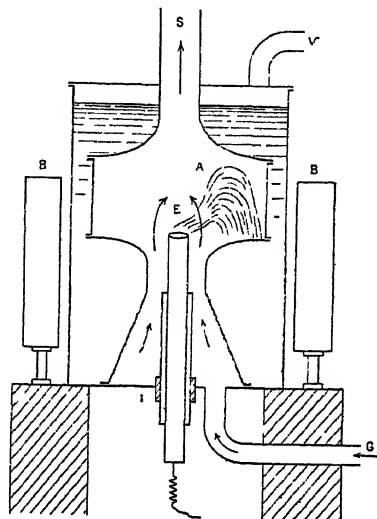


Fig. 110.

On compte sur une concentration variant entre 1,5 et 2 o/o, soit en moyenne 1,6 o/o, qui, avec lestours de condensation du même auteur, permet d'avoir un acide un peu plus concentré que dans le procédé norvégien (40 o/o, au lieu de 30 o/o).

Malheureusement le rendement de ces arcs à haute tension est faible ; on ne dépasse généralement pas 52 grammes au kilowatt-heure, soit en pratique 440 kilogrammes de  $\text{NO}^3\text{H}$  au kilowatt-an.

#### FOUR KILBURN-SCOTT

On a cherché ici à relever le rendement en augmentant le volume balayé par l'arc, de façon que tout l'air traversant l'appareil ait pu être touché une fois par la flamme. De plus, l'air injecté est réchauffé au préalable vers  $250^{\circ}$ - $300^{\circ}$  de façon à augmenter la teneur en bioxyde d'azote.

Sous sa forme actuelle, le four se compose essentiellement d'un tronc de pyramide hexagonale dont les faces sont constituées alterna-

tivement par les électrodes et des briques réfractaires ; il est alimenté par du courant triphasé à 50 périodes, et l'arc est stabilisé par l'ionisation produite par une quatrième électrode à haute tension qui fait jaillir des étincelles entre sa pointe et les trois électrodes. L'air est injecté par la tubulure G.

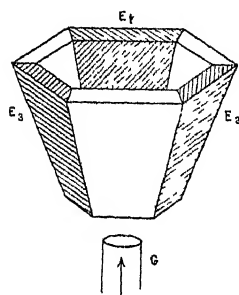


Fig. 111.

L'arc tourbillonne dans le champ magnétique tournant produit par le passage du courant, à raison de 50 tours par seconde, et comme l'air injecté met plus d'un cinquantième de seconde à traverser le four, il est certainement partout atteint par la flamme de l'arc (fig. 111).

On ne possède pas encore de renseignements sûrs relatifs au fonctionnement et au rendement, d'après certains, on obtiendrait des rendements supérieurs à ceux de la plupart des autres dispositifs, allant jusqu'à 75 grammes de  $\text{NO}^3\text{H}$  par kilowatt-heure, ou 640 kilogrammes par kilowatt-an.

*Four Siebert.* — Dans le même ordre d'idées, le docteur Siebert a mis au point un four triphasé donnant des rendements analogues mais de construction plus simple.

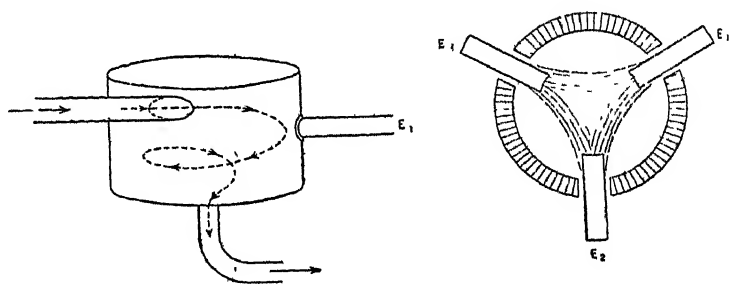


Fig. 112.

Il comporte une caisse cylindrique réfractaire revêtu de tôle, de 3 mètres de diamètre et 2 m. 50 de haut. A l'intérieur et décalées de  $120^\circ$ , pénètrent trois électrodes horizontales refroidies à l'eau et dont l'enfoncement est réglé automatiquement. L'ensemble rappelle assez un four <sup>(1)</sup> à acier Stassano dont l'axe serait vertical.

L'air arrive tangentiellement et souffle l'arc en spirale ; les gaz sortent par une conduite de tôle à double paroi, refroidie par circulation d'eau, arrivent aux chaudières puis sont conduits aux tours d'absorption par un long tuyau refroidi par l'air.

## FOUR SCHONHERR

Le four de Schonherr était constitué essentiellement par une électrode cylindrique CC' recevant tangentiellement l'air à sa partie inférieure, à travers une série de fentes. Une deuxième électrode isolée de la précédente, E, centrée sur elle et refroidie intérieurement par circulation d'eau, permettait l'établissement d'un arc allongé de 5 mètres, logé suivant l'axe de l'appareil. Une caisse à eau e, à circulation continue, protégeait l'électrode cylindrique, évitant les sur-

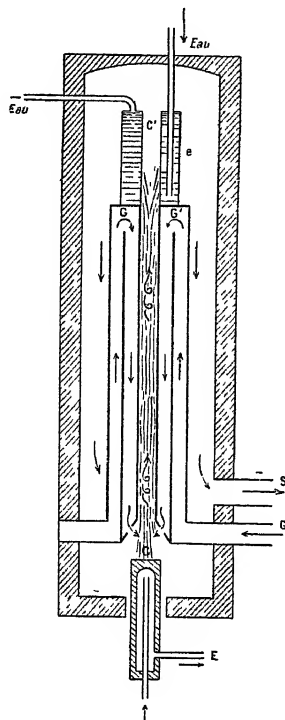


Fig. 113.

chauffes dangereuses au point d'attache de l'arc ; l'eau emportait 40 0/0 environ de l'énergie de l'arc. L'air, avant d'arriver au contact de l'arc, parcourait un long trajet GG'C s'échauffait à 500° aux dépens des gaz de la réaction qui quittaient le four à 800°. Dans la figure 113, on a doublé les dimensions transversales.

Chaque unité avait une puissance de 600 chevaux et travaillait sous 4.000 volts.

Au régime de 1 100 mètres cubes d'air injectés à l'heure, le four donnerait un rendement un peu supérieur à celui des fours norvégiens.

## TRAITEMENT DES GAZ DE L'ARC

Malgré une certaine analogie dans la construction des tours, le mode d'absorption des gaz issus des fours à arc se différencie notablement de l'absorption des gaz riches de la catalyse oxydante de l'ammoniaque. Il faut, en les récupérant, leur enlever une quantité de chaleur énorme de l'ordre de  $5.10^4$  calories par gramme d'acide nitrique total. De plus, les gaz ne contenant que de l'oxyde d'azote très dilué, doivent passer par une tour d'oxydation avant l'absorption et l'on n'arrive à retenir une proportion convenable de l'azote oxydé que si l'arrosage acide est suivi d'un arrosage alcalin. Les dernières traces sont alors transformées en nitrate et en nitrite.

Dans les conditions de marche optima, 20 o/o de la production sont ainsi fixés à l'état de sel, 75 o/o à l'état d'acide faible, 5 o/o sont parfois perdus à cause de la dilution extrême des gaz de queue (de l'ordre de un gramme d'acide au mètre cube).

Cette difficulté de l'absorption impose l'emploi de tours énormes, et comme on est cependant limité dans leur construction, on compense la brièveté du séjour des gaz à leur intérieur en améliorant autant que possible les contacts avec les liquides d'arrosage. La circulation rapide des acides est une condition de réussite, comme aussi l'emploi de remplissages incoordonnés, mais ceux-ci exercent des poussées latérales sur les parois des tours, et obligent à les cercler solidement.

### INSTALLATIONS NORVÉGIENNES

Les gaz sortant des fours à arc déjà refroidis, aux environs de  $950$  à  $1000^\circ$ , sont envoyés sous des chaudières, où l'on utilise les  $3/4$  de leur chaleur encore disponible, pour alimenter en vapeur tous les services de l'usine, sans dépense de charbon. Ces 20 o/o de la chaleur initiale sont équivalents à 400 kilogrammes de charbon par tonne d'acide  $\text{NO}^3\text{H}$ .

Refroidis à  $250^\circ$ , ils passent dans une série de tubes de tôle refroidis par arrosage à l'eau, où leur température tombe à  $50^\circ$  environ. Un

séjour de une à deux minutes dans une tour d'oxydation en tôle précède le traitement dans les tours d'absorption.

Ces tours sont au nombre de 5 ou 6 en général : 4 à arrosages acide, en granite ; 1 ou 2 à arrosage alcalin, en tôle. En queue se trouve le ventilateur qui assure le tirage.

Les tours acides communiquent alternativement par le haut et par le bas ; elles sont souvent à base hexagonale, construites en dalles de granite blanc de Norvège, particulièrement inattaquable ; chaque assise est cerclée par des tirants de fer, à tension réglable (fig. 114). Pour une capacité de production égale à 12 tonnes par jour, leur diamètre est de 6 mètres à l'intérieur et leur hauteur de 27 ; le remplissage formé de morceaux de quartz, occupe 20 mètres. Les liquides remontés par des monte-jus automatiques tombent sur une pierre plate posée sur le quartz ; ils rejaillissent et se répartissent dans toute la section, à raison de 40 mètres cubes à l'heure.

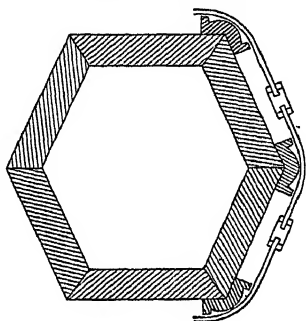


Fig 114

Les gaz circulent dans le quartz à la vitesse de 4 mètres à la seconde, soit 80 fois plus vite que dans les tours du procédé Ostwald, leur durée de séjour totale n'est que de trois minutes et demie, mais à cause de la température assez basse qui règne, par suite de la faible activité des réactions, 75 à 80 o/o de l'acide sont recueillis cependant à l'état dilué

Voici un exemple de marche :

	NO <sup>3</sup> H dans les gaz (au m <sup>3</sup> )	NO <sup>3</sup> H o/o dans les liquides	Azote absorbé
Tour I . . .	30,5 gr	39,2	41,5 o/o
Tour II . . .	17,8	17,5	21,2
Tour III. . .	11,34	6,4	7,9
Tour IV. . .	8,91	4,2	4,3

En empêchant la montée du titre en tête, l'absorption est un peu meilleure ; la première tour peut absorber 50 o/o, quand l'acide reste aux environs de 30 o/o.

Les gaz quittent donc les tours acides débarrassés de 75 à 80 o/o de leur azote oxydé ; ils ne contiennent dès lors que 6 à 8 grammes de NO<sup>3</sup>H possible au mètre cube, sous forme de bioxyde d'azote extrêmement dilué, dont l'oxydation est très ralentie, ou de peroxyde très incomplètement polymérisé. Leur traitement dans les tours alcalines

donne lieu surtout à du nitrite mêlé d'un peu de nitrate. En partant d'une solution de carbonate de sodium à 30 o/o, on sort un liquide titrant en moyenne .

1,5 o/o de  $\text{CO}^3\text{Na}^2$   
 1,5 o/o de  $\text{CO}^3\text{HNa}$   
 30,5 o/o de  $\text{NO}^2\text{Na}$   
 3,5 o/o de  $\text{NO}^3\text{Na}$

Cette solution, quand elle n'est pas destinée à la fabrication du nitrite, est généralement additionnée d'acide nitrique de la tour de tête, dans des réservoirs fermés construits en dalles de granite. Le nitrite est ramené à l'état de nitrate avec dégagement de bioxyde d'azote qui retourne à la première tour d'absorption, c'est l'opération appelée « inversion ».

Les gaz de queue ne contiennent guère que 1 à 1,5 gramme de  $\text{NO}^3\text{H}$  perdu définitivement, ce qui correspond à un rendement global de 95 à 97 o/o.

Il est intéressant de comparer le pouvoir absorbant des tours norvégiennes à remplissage de quartz avec les tours à briques du procédé Ostwald, dont les trois dernières traitent des oxydes d'azote de même dilution que ceux de l'arc. Les principales caractéristiques de ces deux dispositifs sont confrontés dans le tableau ci-joint :

Caractéristiques	Tours V, VI et VII du procédé Ostwald	Tours norvégiennes
Nombre de tours. . .	3	4
Volume utile total . .	$110 \times 3 = 330 \text{ m}^3$	$600 \times 4 = 2\,400 \text{ m}^3$
Volume de vide total .	200 $\text{m}^3$	1\,200 $\text{m}^3$
Durée de contact. . .	13 min.	3 min.
Arrosage à l'heure au $\text{m}^2$ .	0,5 à 1 $\text{m}^3$	0,3 $\text{m}^3$
$\text{NO}^3\text{H}$ condensé . .	750 kg.	12 à 15 tonnes
$\text{NO}^3\text{H}$ au $\text{m}^3$ de tour. .	2,25 kg.	5 à 6,25 kg.

Nous justifions donc encore ce que nous avons dit, du pouvoir absorbant réduit des remplissages à direction d'écoulement vertical-privilégié, que ne peut améliorer un arrosage plus intense.

## INSTALLATIONS ITALIENNES

En Italie, les gaz du procédé Pauling modifié sont deux fois plus dilués que les gaz norvégiens ; ils exigent des tours encore plus développées. Après avoir été refroidis sous des chaudières et par passage

dans des jeux d'orgue en éliante (\*) arrosés extérieurement, les gaz, ramenés à 60° séjournent environ trois minutes et demie dans une tour d'oxydation de 8 mètres de diamètre et de 14 mètres de haut, puis ils se rendent dans huit tours carrées accolées, de 5 mètres de large et 20 mètres de haut, remplies de briques gaufrées à face concave empilées régulièrement (fig. 115). Après un séjour de une minute et demie environ, 75 o/o de l'azote oxydé est retenu sous forme d'un acide faible dont le titre dépasse difficilement 23 à 25 o/o et les gaz sortants ne contiennent plus que 3 gr. environ d'acide nitrique

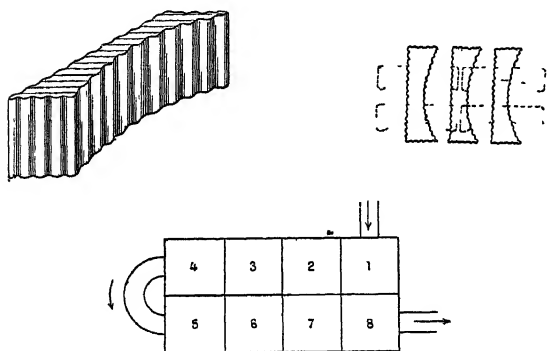


Fig 115

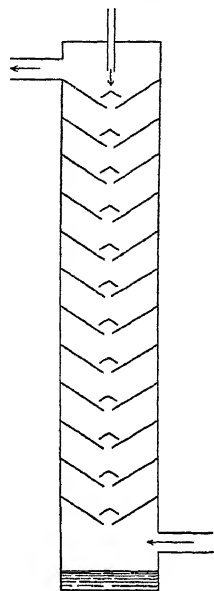


Fig 116~

possible au mètre cube. On retient plus de 90 o/o de ces pertes dans quatre tours alcalines, de dimensions analogues, de sorte que la perte finale n'atteint guère plus de 1 à 2 o/o.

Les quatre tours alcalines sont formées de cylindres en tôle, de 14 mètres de haut et 2 m 50 de diamètre, coupées de place en place par des entonnoirs tronqués dont l'ouverture est recouverte par un petit cône surbaissé (fig. 116).

Le liquide se pulvérise dans sa chute sur ces organes et assure un bon contact avec les gaz sans qu'il s'établisse de contre-pression sensible.

### PROCÉDÉ D'ABSORPTION SCHLÖESING

Un procédé susceptible de modifier considérablement cette partie du procédé et de réduire les frais d'installation est dû à M. Schlöesing.

(\*) Ferro-silicium à 15 o/o exempt de carbone à structure très régulière,

donne lieu surtout à du nitrite mêlé d'un peu de nitrate. En partant d'une solution de carbonate de sodium à 30 o/o, on sort un liquide titrant en moyenne .

1,5 o/o de  $\text{CO}^3\text{Na}^2$   
 1,5 o/o de  $\text{CO}^3\text{HNa}$   
 30,5 o/o de  $\text{NO}^2\text{Na}$   
 3,5 o/o de  $\text{NO}^3\text{Na}$

Cette solution, quand elle n'est pas destinée à la fabrication du nitrite, est généralement additionnée d'acide nitrique de la tour de tête, dans des réservoirs fermés construits en dalles de granite. Le nitrite est ramené à l'état de nitrate avec dégagement de bioxyde d'azote qui retourne à la première tour d'absorption, c'est l'opération appelée « inversion ».

Les gaz de queue ne contiennent guère que 1 à 1,5 gramme de  $\text{NO}^2\text{H}$  perdu définitivement, ce qui correspond à un rendement global de 95 à 97 o/o.

Il est intéressant de comparer le pouvoir absorbant des tours norvégiennes au remplissage de quartz avec les tours à briques du procédé Ostwald, dont les trois dernières traitent des oxydes d'azote de même dilution que ceux de l'arc. Les principales caractéristiques de ces deux dispositifs sont confrontés dans le tableau ci-joint :

Caractéristiques	Tours V, VI et VII du procédé Ostwald	Tours norvégiennes
Nombre de tours. . .	3	4
Volume utile total . .	$110 \times 3 = 330 \text{ m}^3$	$600 \times 4 = 2\,400 \text{ m}^3$
Volume de vide total .	200 $\text{m}^3$	1\,200 $\text{m}^3$
Durée de contact. . .	13 min.	3 min.
Arrosage à l'heure au $\text{m}^2$ .	0,5 à 1 $\text{m}^3$	0,3 $\text{m}^3$
$\text{NO}^2\text{H}$ condensé . .	750 kg.	12 à 15 tonnes
$\text{NO}^2\text{H}$ au $\text{m}^3$ de tour. .	2,25 kg.	5 à 6,25 kg.

Nous justifions donc encore ce que nous avons dit, du pouvoir absorbant réduit des remplissages à direction d'écoulement vertical privilégié, que ne peut améliorer un arrosage plus intense.

### INSTALLATIONS ITALIENNES

En Italie, les gaz du procédé Pauling modifié sont deux fois plus dilués que les gaz norvégiens ; ils exigent des tours encore plus développées. Après avoir été refroidis sous des chaudières et par passage

tion, en faisant suivre une tour vide d'une tour munie de remplissages arrosés.

L'usine de Chippis, dans le Valais, où l'on fait des gaz d'arc, a d'abord utilisé des tours formées de six segments de grès de 1 m 45 de diamètre et 1 mètre de haut (fig. 117) contenant à leur intérieur deux cylindres de terre C C' de 5 centimètres d'épaisseur et respectivement 40 et 110 centimètres de diamètre, perforés obliquement sur toute leur surface, entre lesquels est placé le remplissage de grains de quartz tamisé, sous une épaisseur de 30 centimètres. La hauteur utile est de 5 mètres.

Le gaz arrive par le tube central T et sort par une tubulure latérale L. Le liquide est distribué au haut de la couronne de quartz à

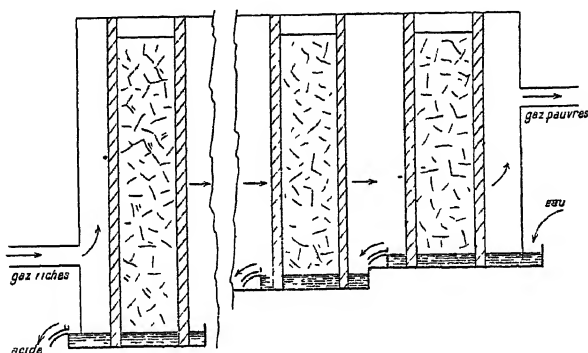


Fig 118

raison de 50 litres par seconde, soit 10 o/o environ du volume du remplissage. Dans ces conditions on peut traiter par décimètre carré d'absorbant 0,67 mètre cube de gaz à l'heure.

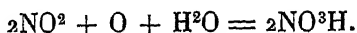
Pour des installations plus importantes, on a construit des chambres cloisonnées enduites extérieurement d'asphalte, disposées en gradin et reposant sur des cuvettes communiquant par des trop-pleins.

L'arrosage est régularisé par une plaque perforée placée au-dessus du remplissage et les acides circulent méthodiquement par gravité en sens contraire des gaz, qui progressent à la vitesse de 4 centimètres à la seconde (fig. 118). Ces tours donneraient d'excellents résultats avec les gaz norvégiens ; on a indiqué une condensation de 80 o/o de l'azote oxydé dans les trois premiers remplissages, de 12 o/o dans les quatrième et cinquième, de 6 o/o dans les deux suivants ; les pertes ne seraient donc que de 2 o/o malgré l'absence d'arrosage alcalin. Mais il n'est pas démontré que le dispositif des chambres soit bien

adaptable au gaz de la combustion de l'ammoniaque, à cause de la difficulté du refroidissement latéral insuffisant pour compléter le refroidissement des liquides et pour compenser la chaleur dégagée par les réactions,

### EMPLOI DES BASSES TEMPÉRATURES

On a songé à capter les vapeurs nitreuses après oxydation complète par liquéfaction du peroxyde d'azote formé. Ce dernier, traité par l'eau froide en présence d'oxygène, aurait donné l'acide nitrique très concentré :



Mais la réussite de l'opération exige de très basses températures, de l'ordre de  $-100^{\circ}$ , elle nécessite l'emploi de liquides incongelables pour la circulation autour des serpents de condensation. Les hydrocarbures qui satisfont presque seuls à cette dernière condition risquent de donner, en cas de fuite, des mélanges extrêmement dangereux avec les oxydes condensés.

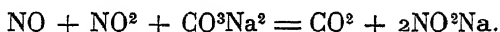
À la suite de terribles explosions, on paraît avoir abandonné ce mode opératoire ; d'ailleurs la Nitrum Gesellschaft modifiait radicalement la situation du procédé à l'arc vis-à-vis des procédés de combustion de l'ammoniac en mettant au point un mode d'absorption des vapeurs nitreuses par l'eau, à basse température.

Dans son usine de Rhina, près de Laufenbourg, les gaz dilués des fours Siebert après avoir alimenté les chaudières à vapeur, sont envoyés dans une série de tours de grès, de 1 m. 50 de diamètre et 8 mètres de haut, garnies d'anneaux de Raschig. Les liquides d'arrosage ont une température décroissante de la queue à la tête, où l'on descend à  $-12^{\circ}$ . Dans ces conditions, avec 6 tours en série, la production journalière atteint 4 tonnes de  $\text{NO}^3\text{H}$ , sous forme d'acide à 55° ; le rendement de l'absorption dépasse 97 0/0 de l'azote oxydé et la dépense d'énergie est assez faible, malgré l'emploi de machines frigorifiques, pour n'exiger qu'un moteur de 60 chevaux.

Il n'est pas douteux que la diminution considérable des frais d'installation et d'exploitation mettront ainsi le procédé à l'arc à même de lutter contre ses concurrents, en dehors des régions scandinaves.

## DIVERSES FABRICATIONS DÉRIVANT DU PROCÉDÉ PAR L'ARC

Outre l'acide faible des premières tours, les usines utilisant les gaz de l'arc préparent, comme nous l'avons vu, du nitrate ou du nitrite de sodium. On obtient encore plus facilement ce dernier sel en recevant directement dans des tours alcalines les gaz refroidis des fours avant qu'ils aient eu le temps de subir une oxydation marquée; la totalité du bioxyde d'azote passe alors à l'état de nitrite. Nous avons vu en effet qu'en présence d'alcalis ou de carbonates alcalins le bioxyde d'azote est absorbé en quantité équivalente avec le peroxyde résultant de son oxydation, suivant la réaction



La majeure partie de la production des fours à arc n'en est pas moins constituée par de l'acide faible, dont l'utilisation directe est en général difficile, surtout en temps de paix. On le transforme pour l'agriculture en nitrate de calcium ou d'ammonium, par réaction directe sur du calcaire ou sur l'ammoniaque de la cyanamide.

La première opération se fait dans des cuves de granite à demi-couvertes; l'acide carbonique provenant du calcaire est parfois aspiré et lavé à l'eau pour récupérer les vapeurs d'acide nitrique entraînées. On obtient ainsi une solution tiède de nitrate qu'on concentre en utilisant les chaleurs perdues des fours, pour en retirer le nitrate sec, dans des évaporateurs à grimpage du type Kestner. La solution, alcalinisée par un peu de chaux, est amenée à une concentration de 78 o/o environ, puis coulée. Par refroidissement, le liquide se prend en une masse que l'on concasse et livre en tonneaux à l'agriculture.

Ce nitrate est un fertilisant assez apprécié, malgré une certaine hygroscopicité; il contient en moyenne 13 o/o d'azote.

*Saturation des acides.* — La solubilité des divers hydrates de nitrate de calcium est donnée par la courbe ABCDEF de la figure 119, dans laquelle A représente la solubilité à l'ébullition (151°), moment où le liquide contient 79 o/o de sel anhydre, AB est la courbe de solubilité du nitrate anhydre, presque indépendante de la température, et variant seulement de 78 o/o pour 52° (point B) à 79 o/o pour l'ébullition.

B est un point de transition limitant la courbe de solubilité BC du nitrate bihydraté  $(\text{NO}^3)^2\text{Ca}$ ,  $2\text{H}^2\text{O}$ , à 82 o/o de sel anhydre, dissocié avant de fondre. CD est la courbe relative au nitrate à trois molécules d'eau, fondant à 51° pour 75 o/o de nitrate anhydre. DE donne enfin

la solubilité du tétrahydrate à 69,5 o/o de  $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$ , et dont la forme stable fond à  $42,7^\circ$

E correspond au cryohydrate, EF est la courbe de congélation des solutions ; elle descend à  $28^\circ$  pour 43 o/o de sel.

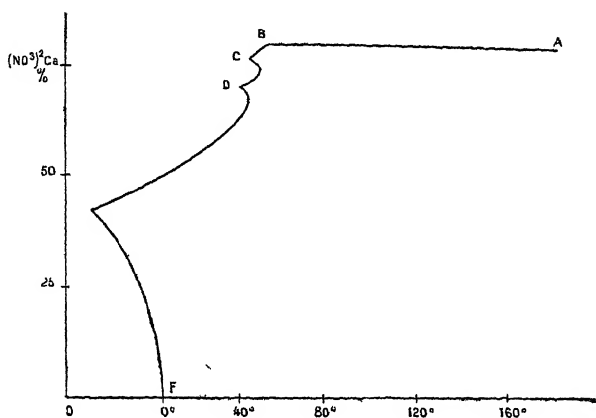


Fig 119.

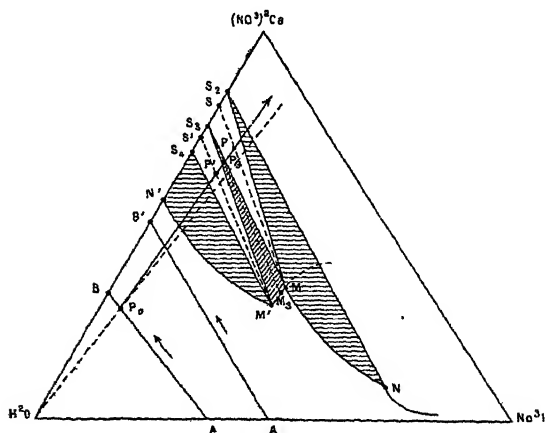


Fig 120

On voit de suite que si l'on veut éviter un dépôt gênant de sel il ne faut pas concentrer la solution de nitrate au delà de 78-79 o/o. Dans la pratique, on part souvent d'une solution forcément un peu acide, que l'évaporation laisse encore telle ; mais les solubilités restent à peu de chose près celles que nous avons données.

D'ailleurs l'étude du système ternaire  $(\text{NO}^3)_2\text{Ca} - \text{NO}^3\text{H} - \text{H}^2\text{O}$ , faite à  $25^\circ$  par les mêmes auteurs, permet de se représenter dans tous les détails ce qui se passe à chaque instant des opérations.

En coordonnées trilinéaires, la solubilité des différents hydrates dans les liqueurs acides est donnée par les branches de courbe  $\text{NMM}'\text{N}'$ . Les points  $\text{S}_2$ ,  $\text{S}_3$ ,  $\text{S}_4$  sont figuratifs de ces hydrates. Les triangles curvilignes  $\text{S}_2\text{MN}$ ,  $\text{S}_3\text{M}'\text{N}$  et  $\text{S}_4\text{M}'\text{N}'$  sont les domaines d'existence de chaque hydrate au contact d'un liquide acide à composition variable. Les triangles rectilignes  $\text{S}_2\text{MS}_3$  et  $\text{S}_3\text{M}'\text{S}_4$  sont les domaines de coexistence de deux hydrates cristallins au contact d'un liquide de composition fixe : M ou M' (fig. 120)

L'addition de calcaire à un acide faible, représenté par A, déplace le point figuratif de la solution sur une droite AB. Même quand on part d'acide à 50 o/o la droite correspondante A'B' ne coupe pas la courbe de solubilité à  $25^\circ$ . Il n'y a donc pas cristallisation spontanée, même partielle, après refroidissement, l'évaporation est indispensable.

*Évaporation des solutions* — Supposons le liquide, après addition de calcaire, représenté par le point  $\text{P}_0$  correspondant à une légère acidité. L'évaporation élimine à la fois de l'eau et de l'acide, le point figuratif se place à gauche de la droite joignant  $\text{P}_0$  au sommet de l'eau, suivant une trajectoire que nous apprendrons à tracer dans l'étude de la concentration nitrique. Au moment où le sel risque de se déposer dans la solution chaude, la teneur en nitrate sera voisine de 75-78 o/o, correspondant à l'intervalle PP'.

Le refroidissement à  $25^\circ$  de la solution concentrée P donnera un mélange de nitrates bihydraté et trihydraté, représenté par S et dans lequel le rapport des poids de ces sels est égal au rapport inverse des segments correspondants  $\text{SS}_2$  et  $\text{SS}_3$ ; le liquide qui les mouillera est une solution acide représentée par M, mais la proportion n'en sera égale qu'à PS/SM. L'évaporation arrêtée prématurément en P' donnerait un mélange de trihydrate et de tétrahydrate avec un peu d'un liquide aussi acide M'.

Si le point figuratif de la solution avant refroidissement était situé en  $\text{P}_3$ , dans le domaine du trihydrate, ce dernier seul constituerait le produit commercial, et le liquide d'imbibition serait  $\text{M}_3$ .

On voit donc que, de toutes façons, le liquide d'imprégnation est nettement acide (35 o/o de  $\text{NO}^3\text{H}$ ) et risque d'attaquer les emballages. On a donc pris l'habitude d'incorporer à la solution de nitrate (qui la dissout) un peu de chaux, qui fournit finalement un nitrate basique et de plus faiblement hygroscopique.

## BIBLIOGRAPHIE

- (<sup>1</sup>) NERNST. — *Zeit. fur Elektroch.*, t. XII, p. 528 (1906)  
VOIR JELLINEK. — *Zeit. fur anorg. Chem.*, t. XLIX, p. 229 (1906)  
(<sup>2</sup>) HABER. — *Zeit fur Elektroch.*, t. XIII, p. 727 (1907).  
(<sup>3</sup>) LE BLANC. — *Zeit fur Elektroch.*, t. XIII, p. 297 (1909).  
(<sup>4</sup>) WARBURG et LEITHAUSER — *Annalen der Physik.* (4), t. XXVIII, p. 313 (1909).  
(<sup>5</sup>) BRINER et DURAND. — *J. Chimie Physique*, t VII, p 25 (1909).  
(<sup>6</sup>) LANGMUIR. — *Amer. Chem. Soc.*, p. 860 (1912) et p. 105 (1913).  
(<sup>7</sup>) PARTINGTON et PARKER. — *The nitrogen industry*. Constable. London.
-

## L'ACIDE NITRIQUE PAR LE PROCÉDÉ HAUSER

Le procédé Hauser, ou procédé par explosion, est basé sur le fait que la combustion explosive des combustibles gazeux ou des liquides pulvérisés peut élever la température des gaz assez haut pour permettre la combinaison de l'azote et de l'oxygène. Ce procédé a retenu l'attention des industriels, à cause de la possibilité d'utiliser la pression d'explosion dans des moteurs, et de relever le taux du bioxyde par un refroidissement rapide par l'eau, ce que ne permet pas le procédé par l'arc. L'utilisation mécanique de la détente avec travail facilite d'ailleurs le refroidissement et augmente encore le rendement possible.

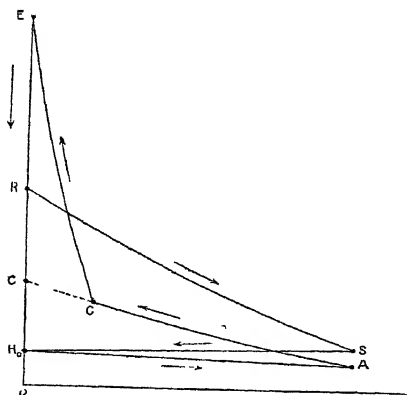


Fig 121

Pour donner une idée des caractéristiques de cette méthode considérons le cas d'un mélange de gaz d'éclairage et d'air, à 48 o/o de gaz, admis dans le cylindre d'un moteur à quatre temps, qui le comprimerait à 12 atmosphères. Un peu avant d'atteindre cette pression, on détermine l'explosion. Par suite de la chaleur de combustion, la température s'élève vers 2 250° et la pression monte à 41 atmosphères, conditions toutes deux favorables à l'oxydation de l'azote par l'excès d'air.

Une injection rapide d'eau pulvérisée abaisse instantanément la température à 1800°, la pression à 33 kilos, et l'on détend les gaz nitreux dans un organe de refroidissement et d'absorption, où les refoule le jeu du piston. Le moteur a décrit un cycle complet et est prêt à reprendre la suite des états précédents.

Le diagramme de ce cycle peut être tracé en prenant pour abscisses les déplacements du piston comptés à partir du fond du cylindre, pour ordonnées les pressions.

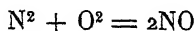
Partant du fond, le point figuratif du mélange gazeux est en Hg, correspondant à la pression atmosphérique. Le mélange gazeux est aspiré sous une pression légèrement inférieure à cette pression, et passe par les états représentés par HoA.

Le piston alors arrivé au bout de sa course rétrograde et comprime le gaz, dont la pression varie suivant la courbe AC.

A ce moment se produit l'explosion. La pression monte brusquement pendant que se continue la compression du gaz, et celui-ci passe par les états CE, au lieu de parcourir la fin du cycle CC' qu'il aurait décrit si on ne l'avait pas fait détoner. On injecte alors l'eau ; avant que le piston n'ait eu le temps de se déplacer, la température et la pression s'abaissent ; le point figuratif descend de E en R.

C'est alors seulement que la pression refoule le piston jusqu'à fond de course. Les gaz de l'explosion passent par les pressions représentées par la courbe RS, et le retour en arrière les expulse dans l'atmosphère à des pressions légèrement supérieures à 1 kilogramme données par la partie SH du diagramme. Le cycle est alors fermé.

Les facteurs déterminants de la proportion de bioxyde d'azote formé sont la température et les pressions partielles de l'azote et de l'oxygène encore libres après l'explosion. La pression ne joue qu'un rôle secondaire, car la réaction



se fait sans variation de volume, et les réactions où interviennent les atomes d'azote et d'oxygène sont moins marquées que dans l'arc électrique, à cause de la plus faible température.

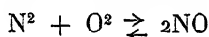
Or la température maxima d'explosion est atteinte quand on emploie la quantité théorique d'air pour brûler le gaz ou le liquide qui lui sont mélangés, on ne peut la relever que par compression ou réchauffage préalables. Mais alors, après l'explosion, les gaz présenteront la proportion minima d'azote et pas du tout d'oxygène. Dans ces conditions, le produit des concentrations  $C_{\text{O}_2}$  et  $C_{\text{N}_2}$ , qui donne la concentration de bioxyde, possède sa valeur minima : zéro.

Il faut donc diluer d'un grand excès d'air, et consentir à un abais-

sement de la température, ce qui entraîne une diminution du maximum de bioxyde possible.

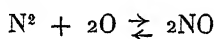
Entre les deux processus extrêmes, il y a donc une dilution optimale à réaliser ; l'idéal serait d'enrichir l'air en oxygène.

Il est facile de prévoir que le procédé Hauser donnera toujours des gaz nitreux beaucoup plus dilués que ceux de l'arc, malgré la facilité remarquable qu'il offre pour un refroidissement rapide. On ne peut en effet dépasser 2000 à 2500° dans un moteur à explosion fonctionnant de façon normale et à ces températures, l'équilibre :



donnerait dans l'air (plus riche en oxygène que des gaz brûlés) de 1 à 2,6 o/o au plus de bioxyde d'azote.

Des essais en petit ont vérifié le fait tout en montrant l'intervention de la réaction déjà signalée



En opérant dans une bombe de 552 centimètres cubes avec un mélange d'air et de gaz à 14,5 o/o ; puis dans une bombe de 1651 centimètres cubes avec des mélanges à 13,5 o/o de gaz ou à 25 o/o d'oxyde de carbone, on a relevé les résultats suivants

Gaz	Pression initiale	Pression maxima	Temp maxima	Gaz brûlés				Durée de la température maxima	NO <sup>3</sup> H au m <sup>3</sup>
				O <sup>2</sup> o/o	N <sup>2</sup> o/o	NO obs o/o	NO calc o/o		
14,5 o/o de gaz	3	at 21,6	1 857°	1,95	70,1	0,27	0,24	sec 0,002	gr. 47,6
13,5 o/o de gaz	3,58	25,4	1 837°	3,2	70,8	0,54	0,29	0,010	99,5
25 o/o de CO.	3,57	23,1	1 867°	4,5	68,2	0,80	0,37	0,025	75,2

les taux de NO sont « calculés » en admettant seulement les réactions entre molécules non dissociées.

On constate l'influence heureuse des appareils de plus grande dimension, qui refroidissent moins vite les gaz brûlés.

Des essais ont été faits peu avant la guerre à Nuremberg, puis en Westphalie à Heeringen par une société française qui voulait acquérir le procédé.

On opérait dans de grandes bombes à parois résistantes, de 300 litres de capacité, donnant 45 explosions par minute. Les gaz étaient réchauffés à 240°-300° avant d'être comprimés, grâce à l'utilisation des chaleurs perdues.

Avec du gaz de ville mêlé à l'air, au taux de 10 o/o, il se forma 0,35 o/o en volume de bioxyde d'azote, après condensation de la vapeur d'eau, résultat qui atteignit 0,42 o/o quand on comprima à 4 kilogrammes avant l'allumage. Avec du gaz de coke, ayant un pouvoir calorifique de 3900 calories au mètre cube, préalablement réchauffé à 240° et comprimé à 3 kilogrammes, on obtenait pour rendement optimum 0,56 o/o de NO, ce qui correspond à 125 grammes d'acide NO<sup>3</sup>H par mètre cube de gaz combustible.

La proportion d'acide récupérable, ramenée au mètre cube de gaz restant est de 8 à 10 fois plus faible, à cause de la dilution par l'azote de l'air non transformé, elle est encore inférieure à la concentration des gaz norvégiens. Mais on peut gagner en comprimant fortement les gaz avant leur combustion.

Voici en effet la relation qui existe entre la pression à l'allumage  $p$  et le rendement  $r$  en acide rapporté au mètre cube de gaz combustible

$p$	$r$
3,0 atm	125 gr./m <sup>3</sup>
4,0	157
4,5	170
5,0	180
5,5	190
6,0	200

Il n'en est pas moins vrai que pour retrouver des gaz comparables aux gaz norvégiens, il faudrait comprimer au préalable vers 20 kilogrammes, ce qui donnerait une pression d'explosion inadmissible de l'ordre de 70 atmosphères.

La guerre a arrêté les essais, et les installations ont été mises sous séquestre par l'Allemagne, on n'a pas eu le temps d'étudier la récupération des vapeurs nitreuses en détail. Il fallait pour le faire, utiliser les gaz d'échappement au chauffage de chaudières, puis les refroidir dans des serpentins en aluminium et les envoyer dans des tours acides et alcalines. On récupérait d'une part une acide nitrique faible à 27-28 o/o ; d'autre part une solution de nitrite, comme dans le procédé norvégien.

Il est à présumer que la construction et l'utilisation des énormes tours indispensables compensera amplement la simplicité apparente

du procédé. Rien ne prouve non plus que l'on ne se heurtera pas à d'assez grosses difficultés résultant de l'érosion des vannes d'échappement par les gaz chauds et sous forte pression, la récupération de l'énergie des explosions dans des « moteurs à acide nitrique » sera exposée aux mêmes aléas.

En tout cas le procédé, lorsqu'on n'utilisera pas les gaz naturels, paraît devoir être monté en symbiose avec les fours à coke, dont 40 ou 50 o/o des gaz restent encore disponibles quand on a satisfait au chauffage des fours et aux divers besoins de l'usine en force motrice. Dans ces conditions, on aurait, par tonne de charbon distillé, de 15 à 20 kilogrammes d'acide nitrique  $\text{NO}^3\text{H}$ , sans compter une quantité comparable d'ammoniaque récupérée lors de la distillation.

### PROCÉDÉ BENDER

On se contente ici de la chaleur dégagée par une combustion sous la pression ordinaire pour réaliser la combinaison de l'azote et de l'oxygène. Le procédé consiste donc dans la combustion d'un gaz, sans autre chose qu'une récupération partielle de la chaleur dégagée et le choix d'un gaz à pouvoir calorifique élevé.

La Badische a proposé la combustion de l'oxyde de carbone ou de l'hydrogène sous 15 à 30 kilogrammes de pression, Haber, la combustion sous 8 à 9 kilogrammes seulement, avec réchauffage préalable de l'air, mais la question paraît être restée dans la période des prises de brevets, destinés à assurer une priorité, mais non à protéger une fabrication immédiate.

La faible concentration en produits nitreux qu'on peut attendre de flammes dont la température n'est pas supérieure à  $1500^{\circ}$ - $1800^{\circ}$ , les conditions de dilution qu'il faut subir, le rendement en acide nitrique dix fois plus faible encore que dans le procédé Hauser pour une dépense donnée de combustible, le coût des immenses tours d'absorption qu'il faut supposer, tout fait penser qu'il est prématuré de s'arrêter à ce dernier procédé.

### SITUATION RESPECTIVE DES DIVERS PROCÉDÉS DE FIXATION ET D'OXYDATION DE L'AZOTE

Il faut être très prudent dans les appréciations quantitatives qu'on peut porter sur les divers procédés de fixation de l'azote.

Ceux qui sont condamnés à la discrétion par la connaissance détail-

lée d'un des modes de fabrication ne possèdent généralement que des documents indirects sur les méthodes concurrentes et, en matière de comparaison critique, sont condamnés comme le premier venu à chercher la vérité dans une foule de documents de date différente, parfois tendancieux et rarement étayés par la sanction d'une expérience prolongée.

Un essai de synthèse a été tenté par M. Toniolo, à la suite d'une visite faite en fin de guerre dans les installations alliées en construction ou en mise en train. Nous en donnons sous réserve les résultats essentiels.

La première question qui se pose est celle des frais d'installation, car ils ont leur répercussion sur les frais de fabrication par l'amortissement et l'intérêt du capital immobilisé. En rapportant le capital immobilisé à la tonne d'azote fixée par an, on peut dresser le tableau suivant :

<i>Procédé à l'arc</i>	{ Centrale thermoélectrique.	4 450 fr.
Produit obtenu : nitrate	{ Centrale hydroélectrique	9 000 »
de calcium à 13 0,0 d'azote.	{ En Norvège . . . .	5 700 »

Avec certaines installations amorties, on peut atteindre des chiffres notablement inférieurs, avec le système de condensation des gaz à basse température de la Nitrum-Gesellschaft, les frais sont réduits de 10 0/0.

<i>Procédé à la cyanamide.</i>	{ Centrale thermoélectrique	1 465 fr.
Produit obtenu : cyana-	{ Centrale hydroélectrique	2 725 »
mide en poudre à 18-20 0/0	{ En Norvège . . . .	1 775 »
d'azote.		

La première partie de la remarque précédente s'applique encore à ce mode de fixation.

<i>Procédé de synthèse</i>	{ par l'hydrogène du gaz	{ 2 500 ou 2 000 fr.
<i>de l'ammoniac</i>	{ à l'eau . produit obtenu :	
	{ sulfate ou chlorure	

Par suite de circonstances locales existence d'installations hydroélectriques, ravitaillement plus ou moins facile en charbon ou en coke, le coefficient qui rendrait ces chiffres actuellement comparables peut varier notablement, mais il semble bien que le procédé à l'arc immobilise beaucoup plus de capitaux que les deux autres, s'il doit s'équiper de toutes pièces. D'ailleurs l'économie qui paraît résulter des centrales thermoélectriques tombe devant les considérations de frais d'exploitation à cause du prix actuel du charbon.

Il est encore plus difficile de comparer les frais de fabrication, en ce temps de cherté de la main-d'œuvre et du combustible.

A une époque où la tonne de charbon industriel valait 20 francs la tonne, on fixait aux valeurs suivantes les frais de fixation d'une tonne d'azote :

<i>Procédé à l'arc.</i>	{ Kilowatt-an à 100 fr.	1 600 fr.
	{ — 75 »	1 430 »
	{ — 50 »	1 220 »
<i>Procédé à la cyanamide.</i>	{ Kilowatt-an à 100 fr.	800 fr.
	{ — 75 »	750 »
	{ — 50 »	700 »
<i>Synthèse de l'ammoniac.</i>	{ Sous forme de sulfate.	750 fr.
	{ — de chlorure.	610 »

Ces deux derniers chiffres étaient d'ailleurs établis de façon assez hasardeuse.

Le mieux est peut-être de comparer les prix des diverses formes de l'azote combiné sur le marché. En s'en tenant à la France le kilogramme revenait en 1920, février 1920 et avril 1924 aux valeurs suivantes :

	1910	1920	1924
	fr.	fr.	fr.
Dans le nitrate du Chili à 15-16 o/o . .	1,55	7,20	5,60
Dans le sulfate d'ammoniaque du coke . .	1,58	6,60	5,70
Dans le nitrate de chaux à 13 o/o de l'arc.	1,50	6,30	»
Dans la cyanamide en poudre à 20 o/o . .	1,36	4,00	4,10

La situation privilégiée faite par la guerre à la cyanamide tend à disparaître, malgré la possibilité pour cette dernière de livrer à l'agriculture une matière directement utilisable. Certains même se demandent ce qui adviendra de ce produit lors du développement de la synthèse de l'ammoniac, mais il faut convenir qu'il se défend encore fort bien.

Ainsi, même en Allemagne, le procédé Haber n'arrive pas malgré sa puissance de production à faire rétrograder la cyanamide, pour laquelle on achève d'équiper 125 000 chevaux vapeur sur l'Inn, et les cours du marché, que nous traduisons en francs-papier au change du jour, ne font que renforcer cette opinion. Voici en effet les moyennes que nous avons relevées pour le kilogramme d'azote :

	Dernier semestre 1921	Premier semestre 1922
	fr.	fr.
Sulfate d'ammoniaque du coke . .	1,71	1,70
Cyanamide . . . . .	1,52	1,51
Nitrosulfate Haber . . . . .	1,75	—
Chlorhydrate Haber . . . . .	1,71	1,79
PASCAL		14

Quand on vise à la production de l'acide nitrique, ce qui est particulièrement le cas en temps de guerre, le procédé à la cyanamide semble lourdement grevé par les frais de transformation préalable en ammoniac, qui comptent pour 0 fr 50 environ au kilogramme d'azote. Si l'on ne peut alors compter sur le ravitaillement par le Chili, qui deviendrait d'ailleurs rapidement ruineux, il ne reste plus à songer qu'à la combustion catalytique de l'ammoniac de synthèse, et dans certains pays privilégiés au procédé à l'arc amélioré grâce à la condensation des vapeurs nitreuses par les méthodes de la Nitrum.

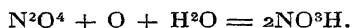
---

## FABRICATION DE L'ACIDE NITRIQUE CONCENTRÉ

Les procédés de synthèse que nous venons de décrire fournissent tous un acide trop dilué pour un grand nombre d'applications industrielles. La fabrication des explosifs et des matières colorantes, la fabrication de la soie artificielle en particulier, exigent un acide titrant au moins 85 o/o.

Il faut donc dans ces divers cas, ou bien préparer directement l'acide nitrique par décomposition d'un nitrate, ou bien concentrer les acides faibles, ou bien encore utiliser sous forme concentrée l'acide résiduaire resté dans les vieux bains de nitration.

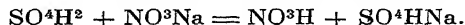
Pour présenter une monographie complète de l'acide nitrique, nous allons décrire successivement ces diverses opérations, en ne faisant qu'une allusion au procédé de Friedrich, qui consiste à condenser le peroxyde d'azote des gaz de la combustion de l'ammoniac par le froid, puis à le faire réagir sur l'eau en présence d'air comprimé ou d'oxygène, suivant la réaction :



### 1<sup>o</sup> FABRICATION DIRECTE DE L'ACIDE NITRIQUE CONCENTRÉ

On utilise ici la décomposition du nitrate de sodium par l'acide sulfurique concentré et chaud.

On sait que cette décomposition du nitrate se fait facilement tant qu'il reste de l'acide libre, avec formation première de bisulfate :



La réaction du bisulfate sur le nitrate exige une température plus élevée, à laquelle l'acide nitrique est partiellement décomposé avec production de peroxyde d'azote et d'oxygène :



et l'on ne peut guère employer que 40 o/o de l'acidité du bisulfate. En

pratique, on chauffera donc une molécule de nitrate avec 7/10 de molécule ou une molécule d'acide sulfurique, et le produit de la réaction sera un bisulfate, ayant, soit l'acidité normale de 40,84 o/o, soit l'acidité réduite de 28 à 29 o/o, qui procure une sérieuse économie d'acide sulfurique. Mais dans ce dernier cas la décomposition de l'acide nitrique ne peut être évitée qu'en partant d'acide sulfurique moins concentré, pour que l'eau entraîne l'acide nitrique, on obtient donc un produit moins riche. Quand on veut préparer avec de bons rendements l'acide concentré, il faut prendre bien près d'une molécule d'acide sulfurique par molécule de nitrate.

Dans ce dernier cas, la tonne d'acide nitrique au maximum de concentration dépense 1 220 kilogrammes de nitrate pur et sec, et 1 400 kilogrammes d'acide sulfurique concentré ordinaire (rapport acide : nitrate = 1,15)

Pour faciliter l'exposé qui va suivre, et au cours duquel nous serons appelés à utiliser les dénominations industrielles attribuées aux acides de diverses qualités, nous donnerons un tableau abrégé de la correspondance existant entre les densités, les degrés Baumé et les titres des acides les plus courants :

Densité	Degré Baumé	Titre en NO <sup>3</sup> H
1,162	20	26,51 o/o
1,261	30	41,49
1,320	35	50,71
1,332	36	52,80
1,370	39	59,39
1,383	40	61,92
1,452	45	66,97
1,469	46	70,66
1,483	47	86,75
1,499	48	93,48
1,515	49	99,07
1,520	49,4	99,67

Il faut prendre garde que la présence de peroxyde d'azote dissout fausse le titre par augmentation de la densité (1).

*Matières premières.* — Le nitrate est généralement le nitrate brut du Chili, tel qu'il est livré à l'agriculture, c'est-à-dire mélangé d'un peu de nitrate de potassium, et souillé de chlorure de sodium et de magnésium, avec des traces d'iodure, d'iodate et de perchlorate. Certains échantillons contiennent jusqu'à 6 o/o de NaCl qui usent inutilement de l'acide sulfurique et donnent un dégagement de chlore et de bioxyde d'azote. Le séjour en magasin, et la reprise d'humidité qui en résulte à cause du chlorure de magnésium, donnent lieu à un clairçage automatique, la majeure partie des impuretés passe dans un liquide où se concentre presque tout l'iode du produit initial.

Il peut être intéressant de sécher le nitrate avant l'emploi et on le fait souvent plus ou moins complètement en laissant le sel pendant quelques heures sur les fours où l'on opère sa décomposition. Mais dans les grosses installations, l'opération mériterait d'être faite complètement, dans des fours rotatifs par exemple, car elle est peu coûteuse et n'entraîne pour un nitrate à 3 o/o d'eau qu'une dépense de 5 kilogrammes de coke à la tonne, soit 0 kg. 15 de coke par kilogramme d'eau. On éviterait ainsi le passage de cette eau dans l'acide nitrique et de là dans les acides résiduaux des opérations de nitrification, puis de dénitrification ; il faudrait l'extraire finalement d'un acide sulfurique dilué, avant de fermer le cycle, et au prix d'une dépense de combustible 4 à 5 fois plus forte.

L'acide sulfurique employé sera en général l'acide courant à 92,5 o/o de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , quand on voudra de l'acide nitrique concentré, l'acide du Glover à 80 o/o, quand on n'aura en vue que l'acide nitrique faible. On pourra encore passer les acides résiduaux de nitrification, remontés au besoin d'acide sulfurique concentré, et l'on réunira de cette façon les opérations de fabrication et de récupération.

Le matériel employé sera la fonte pour les appareils de chauffage, car ce métal résiste bien au bisulfate chaud et même aux vapeurs d'acide nitrique quand il est peu chargé en carbone, et surtout quand il est coulé en fonte presque blanche, mais la condensation des acides ne peut se faire que dans le grès, le quartz fondu, ou, à température relativement basse, dans le ferro-silicium aussi peu carburé que possible.

La fabrication de l'acide nitrique comporte deux groupes de variantes :

1° La réaction est effectuée sous pression réduite, pour abaisser la température d'ébullition et réduire les pertes dues à la décomposition.

C'est le procédé Valentiner, qui a été développé considérablement dans les usines françaises pendant la guerre.

2<sup>o</sup> La réaction est effectuée au voisinage de la pression ordinaire, soit par attaque du nitrate par l'acide sulfurique, soit par du bisulfate remonté d'acide. Dans le premier cas on peut adopter les appareils Skoglund, ou les appareils de Hart très répandus en Angleterre et pour certaines de leurs parties en France ; enfin les appareils de Guttman ou de Doulton, très voisins comme principe. Dans le cas de l'emploi du bisulfate, on utilise le dispositif de Uebel.

Il faut d'ailleurs répéter que certains détails heureux des méthodes concurrentes ont été souvent groupés dans une même installation, et il y a peu d'ateliers actuellement en service où l'on retrouve dans toute leur pureté initiale les dispositifs types que nous allons décrire.

## DISTILLATION SOUS PRESSION RÉDUITE. APPAREILS VALENTINER

La distillation sous pression réduite a l'avantage de permettre la préparation d'un acide très concentré à température assez basse sans risquer sa décomposition par l'acide sulfurique concentré ou par le bisulfate anhydre. La diminution de pression intérieure rend également moins dangereux les emballements de la distillation, en réduisant la surpression qui peut résulter d'un brusque dégagement de vapeurs nitreuses ou nitriques. Aussi, la conduite d'un Valentiner, malgré la délicatesse de certains détails, s'accommode-t-elle d'un rendement horaire plus grand que les dispositifs opérant sous la pression atmosphérique.

L'appareil Valentiner comprend : 1<sup>o</sup> une cornue de distillation en fonte ; 2<sup>o</sup> un circuit en grès divisé en organes de condensation de l'acide et organes de récupération des vapeurs nitreuses ou nitriques. En queue de l'appareil est attelée une pompe, qui aspire l'air rentrant par les fuites, et maintient la pression intérieure aussi basse que possible, malgré la distillation continue de l'acide.

*Cornue de distillation* — La cornue Valentiner est en fonte de 4 centimètres d'épaisseur. En Amérique, on emploie des modèles volumineux, pouvant contenir 4000 kilogrammes de nitrate et constitués par un corps cylindrique à axe vertical, de 3 m. 10 de haut et 1 m. 50 de diamètre, dont le fond porte une tubulure de vidange et dont le haut est fermé par un couvercle boulonné muni de tubulures pour le chargement et le dégagement des vapeurs. L'appareil comporte même parfois un agitateur hélicoïdal à axe vertical.

En France, on emploie presque partout des cornues sphériques de 1 mètre de rayon intérieur, qui peuvent recevoir des charges de nitrate de 1100 à 1700 kilogrammes, parfois même de 2000 kilogrammes. Cette cornue est en deux pièces, raccordées par des boulons le long d'un cercle au-dessus du plan équatorial ; l'étanchéité est assurée par un joint d'amiante (fig. 122) ; la moitié inférieure porte une tubulure *t* de 1 mètre de long et 5 centimètres de diamètre terminal, fermée par un tampon ou un robinet en ferro-silicium à large voie. La moitié supérieure porte cinq courtes tubulures inégales.

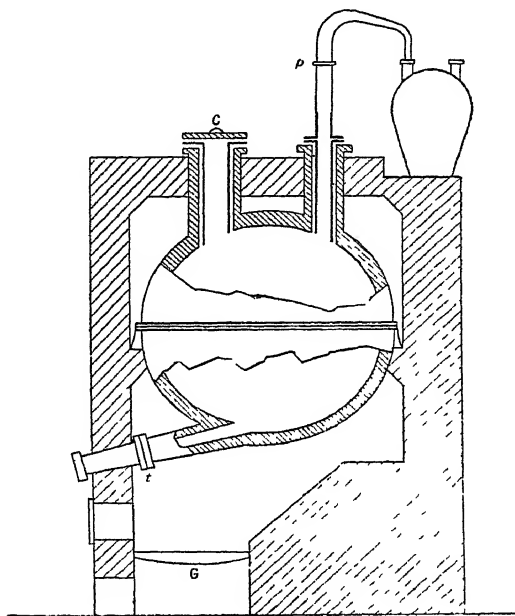


Fig. 122.

Les trois petites, de 5 centimètres de diamètre, sont branchées respectivement au thermomètre et au manomètre qui permettent de suivre la marche de l'appareil, ou enfin au jaugeur qui alimente la cornue en acide sulfurique. Les deux plus grandes tubulures ont respectivement 40 et 20 centimètres de diamètre et servent à l'alimentation en nitrate et au dégagement des vapeurs nitriques ; elles sont prolongées de 40 centimètres par deux manchons en fonte, et le tout est garni intérieurement de fourrures de grès fixées au mastic de silicate, taillées en biseau, qui évitent le ruissellement sur les parois de l'acide condensé en dehors du four.

La tubulure de chargement est fermée par un couvercle de fonte C simplement posé et luté, que la dépression maintient en place et qui sert éventuellement de soupape de sûreté, au-dessous d'une cheminée d'aération. La tubulure de 20 centimètres est reliée au circuit de condensation.

Toute la cornue est installée dans un four chauffé par une grille G, située juste au-dessous de la tubulure de vidange de façon à en éviter l'obstruction par le bisulfate difficilement fusible. Le massif du four a 3 m. 70 de haut, 3 m. 30 de large ; comme il contient en général deux cornues associées dans deux fours contigus, sa longueur est de 6 m. 60 (fig. 123).

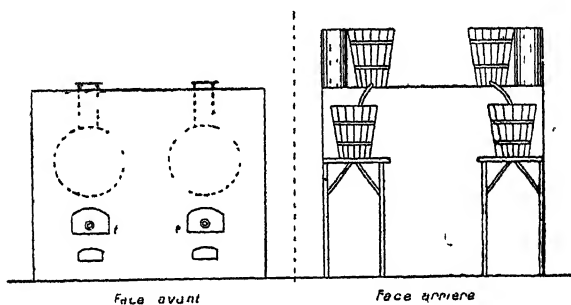


Fig 123.

C'est sur la plate-forme du four que se trouvent les jaugeurs J, réservoirs de relai pour l'acide d'alimentation, munis de niveaux, ils sont parfois en grès ou en fonte, mais de préférence en fer.

*Circuit de condensation.* — Toute cette partie est faite de tuyaux et de vases de grès, collés au silicate et à l'amiante, et assemblés par des brides flexibles, elle présente une assez grande complication et quelques variantes de détail d'un atelier à l'autre. On rencontre successivement les organes suivants :

A la sortie de la cornue, se trouve d'abord un dispositif de sécurité, destiné à recueillir les projections de bisulfate ; on branche à cet effet la tubulure de 20 centimètres de la cornue, soit sur une tourie de protection, par l'intermédiaire d'une pipe en grès (fig. 122) soit sur un tube de grès de deux mètres de haut qui joue le même rôle (fig. 124).

Les vapeurs acides arrivent alors dans un groupe de deux serpentins mis en série, de 10 mètres de long et formant 4 à 5 spires de 65 centimètres de diamètre. Ces serpentins que l'on fait en grès ou en quartz fondu, sont plongés dans des cuves où circule de l'eau, et y

sont maintenus soit par un support en grès soit par un support en bois. Les appareils en quartz sont fragiles et exigent des précautions spéciales pour leur montage, mais ils résistent beaucoup mieux que le grès aux variations brusques de température. Un manchon de verre intercalé sur la conduite permet de surveiller l'écoulement de l'acide condensé.

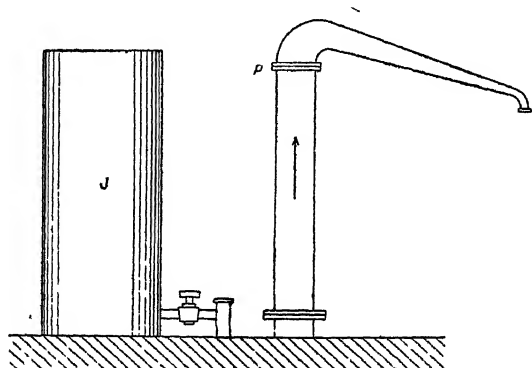


Fig. 124

L'acide nitrique est recueilli dans le mélangeur M, vaste tourie en grès, de 1 m 25 de panse sur 1 m.,75 de haut, et d'une contenance de 1 200 litres environ, les vapeurs y arrivent par un tube plongeur central  $t$  de 6 centimètres de diamètre, et rendent le liquide homogène

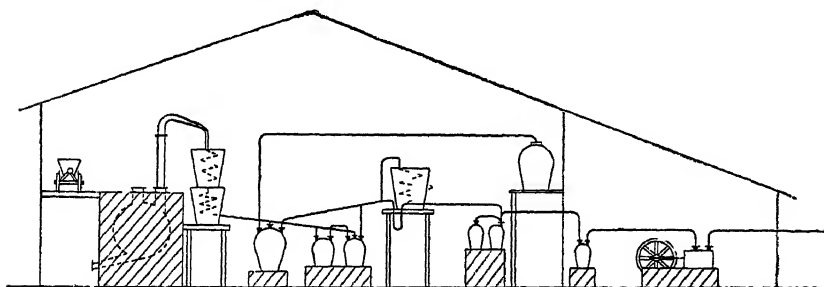


Fig. 125

par barbotage. Une tubulure  $t'$ , avec plongeur d'aluminium, permet le refoulement de l'acide, deux autres tubulures portent des robinets d'échappement, une dernière enfin  $t''$  relie l'intérieur du mélangeur au reste du circuit de condensation, par l'intermédiaire d'un serpentin  $S'$  (fig. 125) analogue aux deux précédents et appelé « serpentin de queue ». Son rôle est de faire refluer l'acide nitrique entraîné.

Au mélangeur sont annexés enfin deux condenseurs, touries de 250 litres à trois tubulures, qui se substituent au mélangeur lorsqu'on veut le vidanger. Des robinets à trois voies en grès  $R_1$   $R_2$   $R_3$   $R_4$  (fig 126) permettent toutes ces manœuvres ; leurs voies prennent les

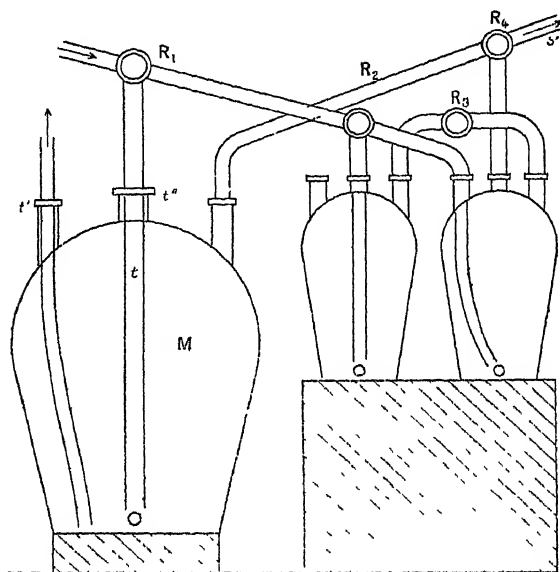


Fig 126.

positions I, II, III du tableau 127 suivant que c'est le mélangeur, le deuxième ou le premier condenseur qui recueille l'acide nitrique qui distille.

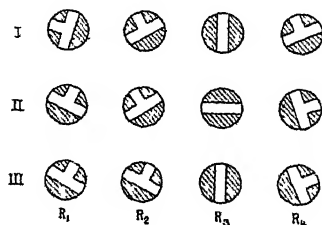


Fig 127

C'est alors que commence le circuit de récupération constitué essentiellement par une batterie de lavage de 12 à 18 touries de 100 litres, reliées en série, avec un tube plongeur perforé de nombreux trous, mais de deux en deux touries seulement (fig. 128).

Seules les touries où débouchent ces tubes contiennent du liquide, jusqu'à mi-hauteur, dans les premières de l'eau ou des acides formés aux dépens des vapeurs nitreuses; en queue un lait de chaux qui retient le chlore. Les touries laissées vides de deux en deux ont pour rôle de recueillir les liquides des touries suivantes, dans le cas où une baisse de vide provoquerait un siphonnage; elles servent jusqu'à un certain point de chambres d'oxydation des vapeurs nitreuses. On fait passer méthodiquement par intermittences les liquides (en les aspirant par les robinets de vidange) d'une tourie à l'autre, en sens contraire du courant gazeux, sans avoir à se préoccuper du chlore retenu à l'état d'acide chlorhydrique, car lorsqu'il arrive dans les touries de tête où l'acide titre 45 à 50 o/o, il est transformé en chlorure de nitrosyle qui est véhiculé de nouveau vers les touries de queue

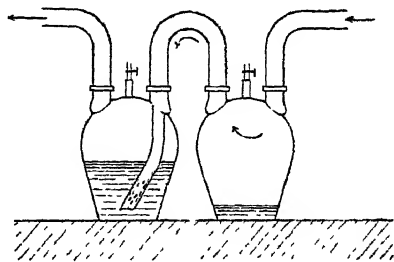


Fig. 128.

La pompe vient enfin, protégée par une tourie de garde de 200 litres. Il y a en général une pompe pour deux fours, capable de débiter 3 mètres cubes à la minute, elle renvoie les gaz dans l'atmosphère ou mieux dans des colonnes d'assainissement ou de récupération. Les pompes sont presque toutes du type Burckardt ou Burton, elles aspirent à chaque coup de piston une solution de soude ou de carbonate de sodium, destinée à protéger ses organes contre les vapeurs acides.

*Marche d'une opération.* — Quand on marche en acide concentré, la charge de l'appareil est de 1500 à 2000 kilogrammes de nitrate; on lute le couvercle et commence le vide. Dès que la pression est tombée de 40 à 50 centimètres de mercure aux touries de lavage, et de 20 à 30 au four, on fait couler la quantité d'acide sulfurique nécessaire à la transformation totale en bisulfate, soit généralement 1,1 d'acide pour 1 de nitrate. On peut accélérer la distillation en remplaçant l'acide concentré par des acides sulfonitriques résiduels de nitration, dont la dilution par l'eau et l'acide nitrique ralentit l'attaque du nitrate et permet de chauffer dès le début. Avec des acides à 9-16 o/o de  $\text{NO}^3\text{H}$  il faut au moins 68-70 o/o de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ .

La charge du nitrate et de l'acide dure à peu près une heure; on pousse alors le feu, en suivant la température de la masse pâteuse, en même temps que la pression interne.

Au bout d'une heure environ, vers 70°, on constate un dégagement marqué de chlore, qui traîne pendant toute la distillation, car les mottes de nitrate ne sont mouillées que peu à peu jusqu'au centre. Vers 85°, commence un dégagement de vapeurs nitreuses, prémonitoire de la distillation de l'acide nitrique qui passe vers 95° après une heure de chauffe, et que l'on surveille au manchon de verre des serpents. Lorsqu'on est parti d'acides résiduaires au lieu d'acide sulfurique, la distillation commence dès le début, l'acide existant déjà tout formé.

Dès que la distillation est en train, on baisse le feu pour éviter un emballement et on s'arrange de façon à maintenir une dépression de 15 à 25 centimètres dans la cornue

La température monte progressivement, au bout d'une heure elle est à 95°-125°. L'acide qui distille est presque anhydre mais souillé de vapeurs nitreuses qui font monter son titre à 50° B° ; pendant la seconde et la troisième heure on atteint 125 à 150° et le titre descend à 48° B° (94 o/o de NO<sup>3</sup>H), pendant la quatrième et la cinquième heure enfin, le titre finit par arriver à 45°-46° B° (78 à 82 o/o de NO<sup>3</sup>H).

C'est le moment de couper la distillation dans le mélangeur pour recueillir à part les acides faibles. On prélève fréquemment des échantillons, et quand le titre moyen atteint 47,5 B° (90 o/o de NO<sup>3</sup>H) on met le mélangeur hors circuit pour recueillir l'acide dans le second condenseur, pendant une heure environ, on obtient là un acide moyen à 30 ou 35° B° (42 à 51 o/o de NO<sup>3</sup>H). On met ensuite sur le premier condenseur où l'on récupère de petites eaux. A ce moment la température atteint 180° et des vapeurs nitreuses réapparaissent, parfois suivies de vapeurs d'iode. On fait tomber le feu, pour commencer la coulée du bisulfate, en laissant rentrer lentement l'air. L'appareil est immédiatement utilisable pour l'opération suivante.

La distillation ayant duré de 6 à 7 heures, on peut faire 3 opérations en 24 heures, mais avec une charge de 2 tonnes de nitrate, il est difficile de distiller en moins de 10 heures. En moyenne il faut donc compter sur une production de 2500 à 3000 kilogrammes d'acide concentré par jour, avec un nombre de jours de travail effectif de 300 par an. Le rendement horaire dépend d'ailleurs de l'habileté et du soin du chauffeur, comme aussi la dépense en combustible, qui peut varier de 225 à 140 kilogrammes de charbon par opération.

Le rendement en acide nitrique total est d'environ 95 à 97 o/o de la valeur théorique, mais cet acide est inégalement réparti dans les liquides extraits des différentes parties de l'appareil. 90 à 92 o/o de la production sont à l'état d'acide concentré à 88-91 o/o ; les condenseurs recueillent chacun 3 o/o et le reste du rendement est arrêté par les tourées de lavage.

## DISTILLATION SOUS PRESSION VOISINE DE LA PRESSION ATMOSPHÉRIQUE

*Procédé Skoglund* — L'attaque du nitrate se fait dans une cornue de fonte de 2,8 mètres cubes de capacité, généralement en deux pièces de 4 centimètres d'épaisseur. La partie inférieure est formée d'une demi-sphère de 75 centimètres de rayon, raccordée à un tronc de cône de 85 centimètres de haut et 1 m. 50 à 1 m. 80 de rayons de base. Elle porte une tubulure de vidange V de 1 m. 50 de long que ferme un bouchon conique tenu par un étrier. La pièce supérieure forme couvercle, elle s'emboîte dans un épanouissement de la pièce précédente et le joint est cimenté à la poudre de Volvic et à la poudre d'amiante, liées au silicate de soude visqueux, ou bien encore au ciment de fer (75 de fonte tamisée, 23 de soufre en fleur et 2 de sel ammoniac).

Ce couvercle (fig. 129) porte trois tubulures venues de fonte avec lui ; l'une de 5 centimètres est reliée à la conduite d'amenée d'acide sulfurique, l'autre de

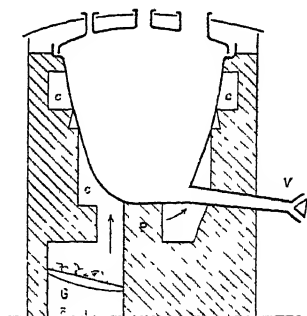


Fig. 129

40 centimètres, fermée par un couvercle de fonte, sert à l'introduction du nitrate, la troisième, de 15 centimètres laisse passer les vapeurs d'acide nitrique.

Le tout est engagé dans un four en maçonnerie cubique de 3 mètres d'arête, muni d'une grille latérale G et dans lequel un pilier central P soutient la cornue. Les gaz de la combustion circulent par les carneaux C et s'échappent par une cheminée. Enfin une tôle en forme de dôme, une flèche de 20 centimètres couvre parfois la cornue, empêche les condensations d'acide sur son couvercle, et permet souvent d'y sécher le nitrate avant l'emploi.

Les vapeurs dégagées sont envoyées dans un circuit de grès souvent très variable d'une installation à l'autre, mais dont voici l'allure générale.

Pour éviter les entraînements de bisulfate, les vapeurs d'acide nitrique sont évacuées par un tube formé de segments de grès, de 2 mètres de haut, et 15 centimètres de diamètre intérieur ; il se recourbe sur une tourie, dite tourie de garde g, qui sert à faire refluer vers la cornue les matières entraînées.

Quant aux appareils de condensation, ils comprennent : 1<sup>o</sup> les vases de condensation de l'acide nitrique, 2<sup>o</sup> les organes de récupération des vapeurs nitreuses et des dernières traces d'acide nitrique.

La condensation de l'acide nitrique se fait dans une série de trois ou quatre touries à 2 tubulures, d'une capacité de 60 à 125 litres. Au milieu du groupe on intercale, soit un serpentín S de grès de 90 millimètres de diamètre et de 10 mètres de long, refroidi par circulation d'eau, soit une batterie de 2 ou 3 groupes de tubes de Hart (fig. 130)

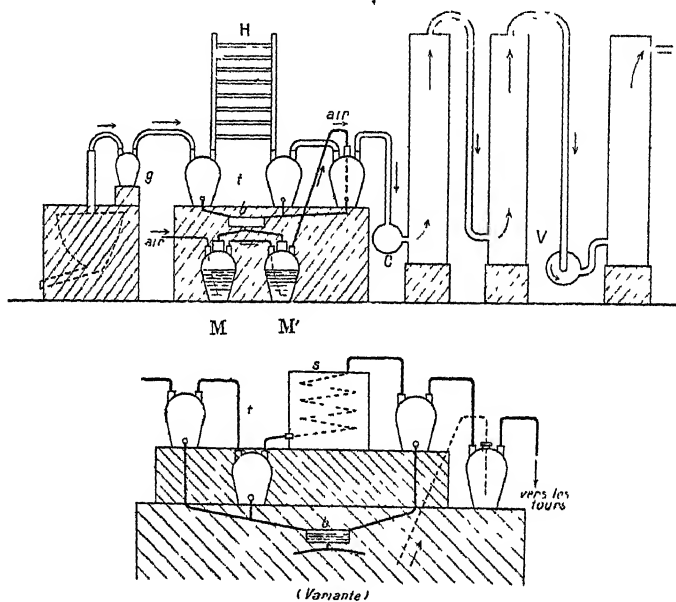


Fig. 130.

dont nous verrons plus loin le détail ; l'acide nitrique s'écoule dans une ou deux touries de 500 à 600 litres MM' appelées encore mélangeurs ; les vapeurs non condensées sont réunies dans un carneau de grès C.

De place en place ce carneau est relié à des batteries de trois tours en grès, de 5 à 6 mètres de haut, formées de segments de 75 centimètres et remplies de coke ou d'anneaux de grès, un ventilateur V ou une cheminée de tirage assure la circulation. Le jeu du ventilateur fait passer un courant d'air dans l'acide des mélangeurs, en assure l'homogénéité et en extrait les vapeurs nitreuses dissoutes, mêlées de vapeurs d'acide nitrique. Dans les tours arrosées méthodiquement par de l'eau en queue et par les acides formés en tête, on complète la condensation des vapeurs acides et on récupère la totalité du peroxyde d'azote entraîné.

*Marche d'une opération.* — Le nitrate séché sur la voûte du four est introduit dans la cornue par charge de 700 à 750 kilogrammes, quelquefois même de 900 kilogrammes. On le couvre à l'aide de 780 à 870 kilogrammes d'acide sulfurique à 65-66° Be, ou même 1 000 kilogrammes quand on travaille avec 900 de nitrate ; cette première phase de l'opération dure une demi-heure.

L'appareil étant bien luté, on pousse le feu et commence la distillation, en suivant la température et surveillant le débit des acides condensés.

Pour une charge de 900 kilogrammes, la distillation débute au bout d'une heure vers 73°, bien que la pression soit un peu supérieure à la pression normale à l'intérieur de la cornue. La décomposition de l'acide nitrique au contact de l'acide sulfurique concentré produit en effet un dégagement de peroxyde d'azote et d'oxygène et réduit par suite la tension partielle de l'acide nitrique.

Vers la huitième heure, les vapeurs dégagées sont à 105-108° ; au bout de neuf heures, vers 125° ; on arrête la chauffe. A ce moment 98 o/o au moins du nitrate ont été décomposés.

Quand on dispose de plusieurs mélanges, on peut à l'aide d'un robinet de coupure séparer en deux portions l'acide distillé. 85 o/o sont recueillis à 94 o/o de  $\text{NO}^3\text{H}$ , contenant 2 à 6 o/o de peroxyde, et titrant 90 o/o ; le reste à l'état d'acide très nitreux, titrant 50 o/o dans le deuxième mélange, et 35 o/o dans le liquide de la tour de tête.

Le bisulfate est alors coulé avec précaution pour éviter les projections latérales par le bouchon conique, et on l'évacue dans des wagonnets. Il faut laisser refroidir un peu la cornue avant l'introduction d'une nouvelle charge.

On peut estimer à 12 heures la durée totale d'une opération à cause des dangers plus grands d'emballement dans les appareils travaillant à la pression ordinaire ; le rendement journalier est de 1 000 à 1 200 kilogrammes d'acide.

Dans notre usine de Saint-Chamas, où fonctionnaient 20 Skoglund pendant la guerre, à côté d'appareils Valentiner la dépense en combustible était de 170 à 200 kilogrammes de lignite par tonne d'acide à 48° Be.

*Procédé Hart.* — Dans cette méthode on emploie en général une cornue de fonte qui peut atteindre 8,5 mètres cubes, pour traiter 2 tonnes de nitrate à chaque opération ; pour 100 de nitrate il faut 98 seulement d'acide, mais la dépense en combustible est augmentée d'autant.

La caractéristique de l'appareillage est le circuit de condensation

dans lequel les serpentina sont remplacés par des batteries de tubes de verre, dits tubes de Hart, à refroidissement par l'eau.

Une batterie de Hart est constituée par 10 ou 12 tubes de verre horizontaux, assez épais de 1 m. 10 de long et 3 centimètres de diamètre intérieur. Ces tubes sont engagés par leurs extrémités dans les tubulures latérales de deux collecteurs verticaux de grès plantés dans

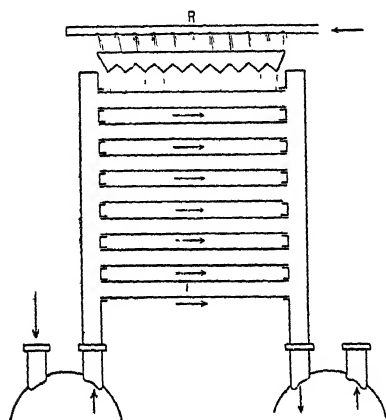


Fig. 131.

deux cornues d'une centaine de litres (fig 131). Les joints sont faits d'une corde d'amiante enduite de ciment de poudre de Volvic et de silicate, ils sont recouverts d'une bague de caoutchouc qui les protège contre l'eau d'arrosage. Cette eau est répartie par une rampe R débitant sur des plaquettes de bois taillées en dent de scie, à la pointe desquelles se localisent les filets liquides.

En remplaçant les serpentina dans les appareils Skoglund par deux batteries en parallèle débitant dans une troisième, interca-

lée avant les tours de récupération, on peut facilement condenser la production de la cornue décrite précédemment.

*Procédé Guttman.* — L'appareil Guttman peut traiter 1 000 à 1 200 kilogrammes de nitrate à chaque opération ; le degré de l'acide recueilli dans une tourie T (fig. 132) dépend de l'acide sulfurique employé ; les vapeurs nitreuses sont récupérées à l'état d'acide faible dans une tour de queue L ou un ensemble de tours, souvent communes à plusieurs unités de production.

La caractéristique de l'appareil est la condensation de l'acide dans un jeu d'orgue formé de 6 tubes de grès mince (1 centimètre de parois au plus) d'une longueur de 2 m. 50 raccordés par le haut à des coudes et communiquant par le bas avec un collecteur de grès G. La partie verticale des tubes est plongée dans une caisse où circule de l'eau.

Les acides condensés se rendent dans la tourie T, parfois refroidis dans une conduite de grès R traversée par une série de tubulures intérieures où circule de l'eau ; il arrive à 35° en T. Les vapeurs nitreuses et nitriques qu'il dégage passent par le tube r vers les tours de récupération.

On réalise parfois la récupération à l'aide d'une tour de Lunge, à

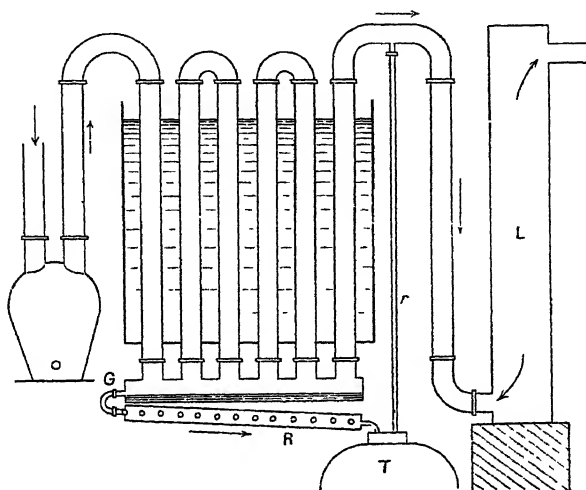


Fig. 132

plateaux, formée de 3 segments de grès de 75 centimètres de diamètre et 65 de hauteur, le segment inférieur reçoit les gaz, les deux autres portent seize plateaux de grès perforés sur lesquels s'étalent les liquides d'arrosage. L'acide est soutiré à 50-55 o/o (fig. 133)

Guttman améliore la récupération des vapeurs nitreuses en injectant de l'air réchauffé immédiatement à la sortie de la cornue, il supprime parfois le refroidisseur R et remplace aussi le jeu d'orgue refroidi à l'eau par un jeu d'orgue de 15 à 20 colonnes analogues simplement plongées dans l'air ; c'est alors en somme, aux détails près, le dispositif de Doulton.

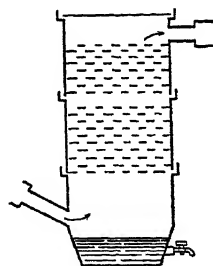


Fig. 133.

*Procédé Doulton.* — Le dispositif de condensation rappelle donc le principe de l'appareil Guttman. Les vapeurs, après avoir traversé une première tourie à trois tubulures B, passent dans deux jeux d'orgue parallèles en grès formés chacun de 10 tuyaux T de 2 mètres de long sur 0 m. 15 de diamètre, reliés en haut par des coudes semi-circulaires, en bas par des touries t où l'on recueille l'acide condensé ; les liquides se rendent dans un réservoir M. Un serpentin de queue S

condense les dernières traces de vapeur, et des tours récupèrent encore les vapeurs nitreuses (fig. 134).

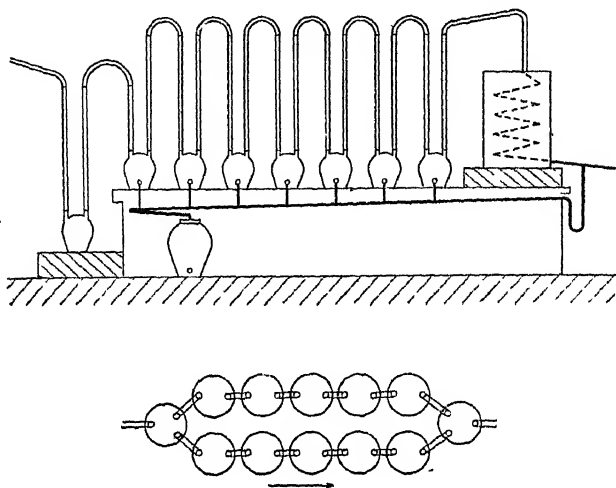


Fig. 134.

### DÉCOMPOSITION DU NITRATE PAR LES POLYSULFATES

Avant de décrire cette fabrication, nous dirons deux mots de la nature des bisulfates, que nous venons d'ailleurs de rencontrer comme résidu des méthodes précédentes.

Si le bisulfate des usines à acide nitrique concentré se rapproche souvent du sel normal,  $\text{SO}^4\text{HNa}$ , dont l'acidité est de 40,8 o/o, il peut arriver que dans une opération mal « cuite » ou surdosée en acide sulfurique, l'acidité soit supérieure ; le contraire peut se rencontrer dans le cas d'un surdosage en nitrate suivi d'une distillation poussée à fond.

Il est donc intéressant d'étudier en détail le système binaire plus général :  $\text{SO}^4\text{H}^2$  —  $\text{SO}^4\text{HNa}$ , dont les bisulfates industriels ne sont qu'un cas particulier.

Avec M. Ero <sup>(1)</sup>, nous avons constaté que ce système donne lieu à la formation de trois composés intermédiaires : le bisulfate acide ou polysulfate :  $\text{SO}^4\text{HNa}$ ,  $\text{SO}^4\text{H}^2$  ; le bisulfate normal :  $\text{SO}^4\text{HNa}$ , et le sulfate acide intermédiaire :  $\text{SO}^4\text{HNa}$ ,  $\text{SO}^4\text{Na}^2$ . De ces trois corps, seul le bisulfate possède un point de fusion net : 185° ; les deux autres se dissocient par la chaleur ; le polysulfate à son point de fusion : 102° ;

le sel intermédiaire, avant de fondre, à  $179^{\circ}$ , avec production de sulfate neutre anhydre

A ces deux dissociations, correspondent dans la courbe de fusion du système binaire deux points de transition T et T' ; le premier à  $179^{\circ}$  pour 36 o/o de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , l'autre à  $102^{\circ}$  pour 70, 3 o/o de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  (fig. 135). La définition de la courbe est complétée par l'existence d'un eutectique E (bisulfate-sulfate intermédiaire) fondant à  $174^{\circ}$ , pour 38 o/o d'acide, et constitué par un agrégat de sulfate intermédiaire et de cristaux mixtes très voisins du bisulfate, et d'une acidité de 39 o/o. Un autre point eutectique E' sépare la courbe de dépôt du bisulfate acide de la courbe de cristallisation de l'acide sulfurique.

Le diagramme complet ci-joint permet de faire les remarques suivantes : tous les bisulfates industriels ayant une acidité inférieure à 36 o/o sont partiellement liquides aux températures ordinaires de coulée, ils tiennent en suspension du sulfate neutre anhydre qui, par refroidissement, se transforme à  $179^{\circ}$  en sulfate intermédiaire  $\text{SO}^4\text{HNa}$ ,  $\text{SO}^4\text{Na}^2$ . La température continuant à descendre, la proportion de sel déposé s'accroît jusqu'au moment où on atteint  $174^{\circ}$ . Le liquide se prend alors, à température constante, en un mélange eutectique de sulfate intermédiaire et de bisulfate à peu près purs, dont l'acidité moyenne est de 38 o/o.

Jusqu'à cette dernière acidité, la température de fusion totale avait décrû rapidement quand l'acidité augmentait ; au delà, le point de fusion se relève, puis, dès 39 o/o d'acidité, le produit solidifié est formé uniquement de cristaux mixtes isomorphes du bisulfate normal. Enfin pour les bisulfates mal dosés, dont l'acidité dépasse celle du bisulfate normal, le point de fusion s'abaisse au fur et à mesure qu'augmente la proportion d'acide ; lorsque la température du produit coulé atteint  $102^{\circ}$ , l'excès d'acide se combine avec le bisulfate non solidifié pour donner le polysulfate.

On rencontre en pratique quelques-uns des résultats précédents. Ainsi quand on évacue un bisulfate bien cuit d'un appareil à acide nitrique, après l'avoir laissé un instant au repos, on constate souvent

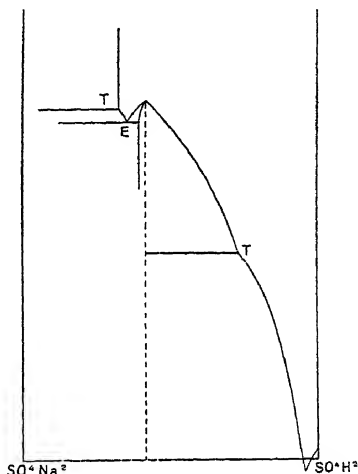


Fig. 135

que l'acidité du liquide écoulé va en augmentant jusqu'à la fin de l'opération. On trouve par exemple, au début, au milieu et à la fin de la coulée, des acidités variant comme les nombres : 38,65 ; 38,83 ; 38,99 ; ... 38,20 ; 38,21 ; 38,45 ; ... 38,67 ; 39,25 ; 40,38. Or, la densité du bisulfate liquide à 190° a été trouvée égale à 2,15, tandis qu'à la même température, celle du sulfate neutre est d'environ 2,65. Le sel neutre présent dans le bain doit donc s'accumuler vers le bas de la charge, et abaisser l'acidité au début de la coulée.

*Procédé de fabrication Uebel* — Uebel a profité de la facile dissociation du polysulfate pour l'employer à décomposer le nitrate de sodium, à la place de l'acide sulfurique. La préparation du polysulfate présente l'avantage de pouvoir être faite à partir d'un acide faible, à 60° B° par exemple. En chauffant le polysulfate hydraté obtenu, on évapore facilement l'eau, sans perdre d'acide sulfurique. On peut donc, sans appareil compliqué, remplacer l'acide sulfurique concentré par l'acide du Glover, tout en évitant cependant d'obtenir un acide nitrique faible.

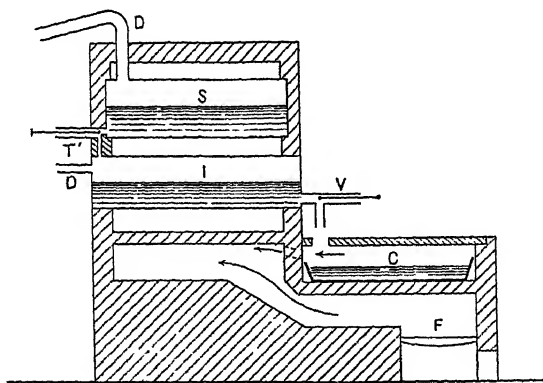


Fig. 136.

L'appareil Uebel se compose de trois chaudières cylindriques horizontales placées à l'intérieur d'un four de 4 mètres de large, 3 m. 15 de haut et 3 m. 25 de long ; il est chauffé par un foyer latéral F (fig. 136).

La cornue inférieure I d'un diamètre de 1 mètre et d'une longueur de 2,80 est la plus grande ; elle porte une tubulure de vidange V, qui permet d'écouler son contenu dans une cuvette rectangulaire C de fonte de 1,50 × 2,25 sur 0,55 de profondeur, chauffée sur la voûte du

foyer et couverte d'une voûte reliée à une cheminée. Les deux autres cornues S n'ont que 0,95 de diamètre et 2,50 de long; elles sont placées au-dessus et de part et d'autre de la première, et peuvent être vidées dans celle-ci par la tubulure T'; des tubes de dégagement pour les vapeurs d'acide nitrique sont reliés à des appareils de condensation.

Les deux chaudières supérieures sont chargées toutes les douze heures, avec un décalage de six heures l'une par rapport à l'autre. La charge consiste en 1200 à 1500 kilogrammes de nitrate qu'on a séché sur la voûte du four, et en polysulfaté chaud, à 120-150°, en quantité suffisante pour donner du bisulfate par réaction sur le nitrate.

L'acide nitrique distille et la température des cornues s'élève peu à peu. A 170°, on coule le bisulfate et le nitrate non décomposé dans la cornue inférieure, où restait encore la moitié du bisulfate de l'opération précédente, porté à 300°.

La distillation des acides faibles se termine donc dans la cornue inférieure sans ébullition brutale, malgré la température, à cause de la petite quantité de nitrate non encore décomposé. Quand elle est terminée, on écoule la moitié de la charge de bisulfate. Toutes les six heures, on reçoit donc en bas, venant d'une cornue supérieure, une charge nouvelle à distiller à fond.

Une portion du bisulfate évacué de la cornue inférieure est mélangée dans le bac C avec de l'acide sulfurique à 60° B<sup>e</sup>, et l'eau du mélange est chassée par chauffage à 300° pendant 3 à 4 heures, le polysulfate sec et chaud est remonté dans une cornue du haut, et le cycle recommence.

Cette méthode équivaut à l'emploi d'acide sulfurique anhydre; elle est donc susceptible de donner un acide nitrique très concentré. De plus, la température reste pratiquement constante en tout point de l'appareil, et il en résulte une bien moins grande fatigue de celui-ci.

On a quelquefois modifié la marche en renonçant à l'emploi du polysulfate; les cornues supérieures, chargées en alternance toutes les six heures, reçoivent leur nitrate en deux fois, et on y pousse la distillation jusqu'à ce que la température atteigne 140°. Toutes les six heures, on écoule le contenu de l'une d'elles dans la cornue inférieure, où reste encore du bisulfate porté à 250°, on distille le reste de l'acide nitrique sous forme d'acide faible qu'on recueille à part.

---

# CONCENTRATION DE L'ACIDE NITRIQUE ET DÉNITRATATION DES ACIDES RÉSIDUAIRES

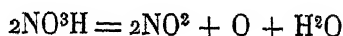
Dans l'état actuel de l'industrie de l'acide nitrique, les acides concentrés se préparent très souvent par distillation des acides faibles.

L'opération se fait parfois en deux temps : 1° une préconcentration élève le titre à 60-65 o/o par simple distillation ; 2° une concentration définitive amène l'acide au-dessus de 85 o/o, par distillation avec de l'acide sulfurique concentré. Cette dernière opération appliquée aux acides résiduaire de nitration, toujours chargés en acide sulfurique, prend le nom particulier de dénitration ; elle permet la reconcentration de l'acide sulfurique faible et dénitré, sans qu'il y ait attaque des appareils par l'acide nitrique initial.

Pour préciser la marche de ces différentes opérations, il est nécessaire de connaître certaines des propriétés physiques des acides nitriques dilués et des mélanges sulfonitriques ; c'est le premier point que nous allons examiner.

## PROPRIÉTÉS DES ACIDES NITRIQUES

La tension de vapeur de l'acide nitrique rigoureusement anhydre ne peut être déterminée commodément au-dessus de 75°. Souvent même avant cette température la dissociation survient, provoquée par des poussières ou une surchauffe locale, suivant la réaction



un volume de vapeur de  $\text{NO}^3\text{H}$  donne ainsi  $7/4$  de volume de gaz

Si donc la dissociation atteint X o/o de la vapeur, la tension partielle de l'acide nitrique intact n'est plus que la fraction :

$$\frac{100 - X}{100 - X + 7/4 X} = \frac{100 - X}{100 + 3/4 X}$$

de la pression totale, et la densité apparente n'est que la fraction :

$$\frac{100}{100 + 3/4 X}$$

de la densité théorique.

Les densités observées par Carius, complétées par certaines de nos déterminations au-dessous de 100°, permettent de fixer aux valeurs suivantes la fraction de l'acide nitrique dissociée par la chaleur.

Temp.	X
65°	ε
82°	4,82
86°	6,50
100°	11,77
160°	28,96
220°	72,07
250°	100,00

Dans les limites où nous avons pu les mesurer avec M. Garnier (2), les tensions de vapeur de l'acide nitrique anhydre ont été les suivantes :

Températures	Tensions en mm de mercure
20°	23 mm.
26°	38
29°	50
40°	112
50°	200
62°	350
74°	530
74°	540

On en déduit, par extrapolation, un point d'ébullition voisin de 86,5 à 87° sous la pression normale; nous y reviendrons plus tard.

La température d'ébullition de l'acide nitrique est modifiée de façon très spéciale par addition progressive d'eau. Après avoir monté jusqu'à un maximum voisin de 121°9 sous la pression normale, pour une concentration en NO<sup>3</sup>H égale à 68,4 o/o, le point d'ébullition redescend vers 100° au fur et à mesure que l'on augmente la dilution.

La vapeur émise par le liquide n'a pas en général la même composition que lui; plus faible en acide dans le cas des liquides dilués, plus riche au contraire dans le cas des acides très concentrés, sa cons-

titution est donnée par le tableau ci-joint, dans le cas de l'ébullition sous la pression normale.

Température d'ébullition	NO <sup>3</sup> H o/o du liquide	NO <sup>3</sup> H o/o de la vapeur
100°	0	0
106°5	24,2	2,16
112°	33,0	5,9
118°5	49,80	19,85
121°5	61,0	41,0
121°8	65,21	65,10
121°9	68,4	68,4 maximum
121°5	70,10	84,0
118°	75,6	92,0
112°	80,0	97,0
99°	85,2	98,0
90°5	90,2	99,7
85°5	96,0	99,9

Comme on le sait, le maximum correspond au moment où l'acide bouillant émet une vapeur de même composition que lui, sans cependant qu'on ait affaire à un véritable composé défini. Quand on fait varier la pression, la composition du liquide correspondant au maximum se modifie en effet progressivement.

Pression en mm.	NO <sup>3</sup> H o/o du maximum	Température du maximum
40	65,2	52°6
116	66,4	72°0
317	»	99°0
458	»	109°0
760	68,4	121°9
870	»	126°5

On peut représenter les compositions des liquides en ébullition et des vapeurs émises à l'aide des deux courbes de la figure 137 où les températures sont portées en ordonnées et les concentrations en NO<sup>3</sup>H en abscisses. Ces deux courbes se correspondent point par point sur une même horizontale ; elles se raccordent tangentiellement au maximum d'ébullition. A gauche de ce point les acides faibles émettent une vapeur de concentration inférieure, à droite au contraire la vapeur est plus acide que le liquide bouillant.

On peut remarquer que la température d'ébullition de l'acide anhydre, extrapolée à l'aide des courbes précédentes tombe au-dessous de la valeur déduite de la courbe des tensions de vapeur.

La raison en est dans la dissociation presque inévitable de l'acide très concentré, émis par les liquides à plus de 80-85 o/o, et qui a pour conséquence une diminution de la pression partielle de l'acide non dissocié, provoquant un abaissement du point d'ébullition.

Nous avons constaté que cet abaissement anormal ne se manifestait plus aux basses pressions, car alors le liquide distille à basse température; et qu'il était atténué aux pressions supérieures, qui s'opposent à la dissociation; l'écart maximum s'observe sous 500 millimètres. On a trouvé en effet les différences suivantes entre le point d'ébullition déduit des mesures de tension de vapeur et le point d'ébullition expérimental.

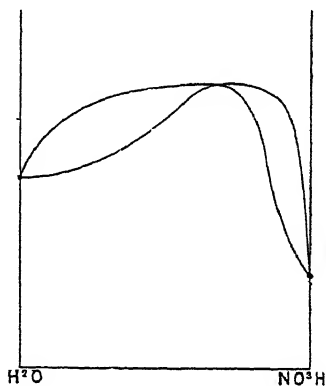


Fig 137

Pression	Abaissement
100 mm.	0°
317	3° <sub>2</sub>
458	5°
760	4° <sub>5</sub>
870	4°

La connaissance de la relation qui existe entre la pression et la température d'ébullition sans dissociation, permet de déterminer la fraction d'acide dissocié en fonction des écarts constatés sur le point d'ébullition, c'est de cette façon qu'ont été calculés les nombres qui ont complété plus haut les chiffres de Carus.

*Applications.* — Les courbes de la figure 138 permettent de se rendre compte de la marche des colonnes de distillation employées à la préconcentration.

Imaginons que l'on fasse bouillir à la base un acide relativement faible, représenté par le point figuratif L (fig. 138). Il émettra une vapeur plus diluée, représentée par V, et par suite laissera un liquide résiduaire L<sub>1</sub> plus riche, bouillant à une température supérieure L<sub>2</sub>.

Si la vapeur émise se condense sur l'un des plateaux moins chauds de la colonne, la couche liquide entre en ébullition à température plus basse  $L'$ , et par suite émet une vapeur encore moins acide  $V'$ . Ainsi, par le jeu de la distillation en colonne, les vapeurs circulant dans les parties élevées de l'appareil seront de plus en plus pauvres en acide, tandis que les liquides résiduels seront de plus en plus concentrés.

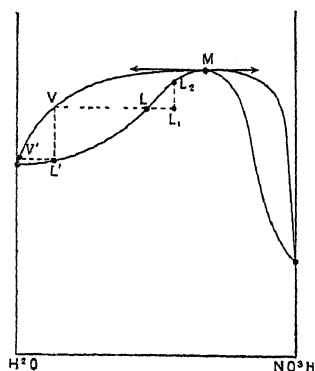


Fig. 138

Il arrivera cependant un moment où la composition du liquide bouillant se rapprochant de celle du maximum, les vapeurs condensées sur les différents plateaux seront de plus en plus voisines des liquides bouillants et par suite de plus en plus concentrées. La colonne deviendra insuffisante et l'on ne pourra atteindre au maximum de concentration théorique, correspondant à 68 o/o de  $NO^3H$  sous la pression normale, à

moins de laisser monter exagérément le titre des petites eaux.

Un raisonnement analogue montrerait que la distillation d'un liquide riche laisserait bientôt dans l'appareil un liquide plus faible, se rapprochant peu à peu du maximum, l'acide nitrique très concentré passant par le haut de la colonne et l'eau restant dans le liquide du bas.

## PROPRIÉTÉS DES MÉLANGES SULFO-NITRIQUES

L'addition d'acide sulfurique à un acide nitrique en modifie profondément la volatilité. On peut se représenter en première approximation le phénomène en imaginant que l'acide sulfurique forme avec l'eau du mélange un hydrate non volatil, en dissolution dans un acide nitrique enrichi. La variation de la température d'ébullition, au début de l'addition de l'acide sulfurique, est déterminée principalement par cet « enrichissement » de l'acide nitrique ; plus tard seulement intervient l'accroissement de la concentration sulfurique, et la température d'ébullition s'élève alors dans tous les cas.

On doit donc prévoir qu'au début de l'addition d'acide sulfurique la température d'ébullition des acides faibles doit monter, et que celle des acides forts doit baisser,

Mais l'effet le plus régulier et le plus manifeste d'une addition d'acide sulfurique consiste dans l'enrichissement rapide en acide nitrique des vapeurs dégagées pendant l'ébullition, dans l'effacement progressif et le déplacement du maximum du point d'ébullition vers les acides faiblement nitrriques.

Dans la zone des acides faibles en eau, la température d'ébullition varie fort peu tant que la teneur en acide sulfurique reste inférieure à 60-70 o/o, mais la vapeur acide émise est alors fortement colorée en rouge par les produits de dissociation de l'acide, et la température d'ébullition s'en trouve un peu abaissée.

On peut résumer tous les résultats des expériences en traçant dans le triangle de référence N, H, S (fig. 139) les lignes de niveau de la

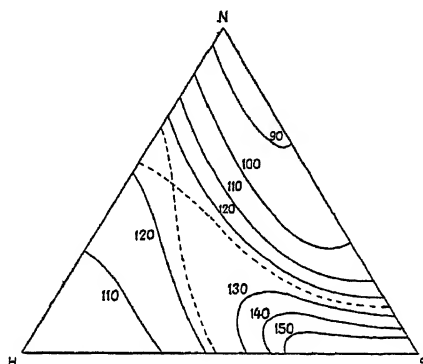


Fig. 139.

surface d'ébullition à la pression de 760 millimètres. Ces lignes ont été tracées de 10° en 10° et on y a ajouté (en pointillé) la ligne de niveau passant par le point le plus bas de la ligne des maximum d'ébullition (correspondant pour la pression normale à 121°5).

Elles rendent évident l'abaissement momentané du maximum. On constate également la disparition de ce maximum dans les acides nitrriques additionnés du double au moins de leur poids d'acide sulfurique, ainsi que la rapide variation du point d'ébullition pour les mélanges contenant trois fois plus de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  que de  $\text{NO}^3\text{H}$ , avec une teneur en eau de 15 à 20 o/o.

*Composition des vapeurs.* — La concentration en acide nitrique des vapeurs émises par les mélanges sulfo-nitrriques, bouillant sous la pression normale, est représentée dans le diagramme ternaire (fig. 140) sur lequel on a tracé de 10 en 10 o/o les lieux des concentrations égales des vapeurs émises par les liquides correspondants. L'abaisse-

ment de la pression déforme à peine ces courbes, mais dans le sens d'un enrichissement en acide nitrique.

La distribution des courbes de concentration montre qu'au moins pour les acides ni trop riches en eau, ni trop faibles en acide nitrique,

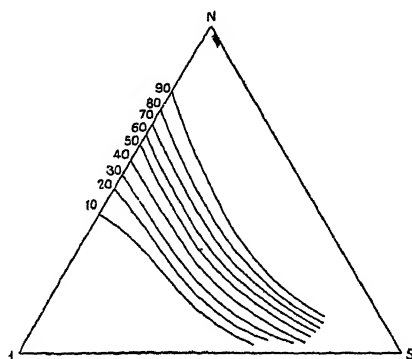


Fig. 140.

la composition des vapeurs dépend seulement de la teneur en eau du mélange sulfo-nitrique en ébullition.

Dès qu'il y a moins de 30 o/o d'eau dans le liquide, la vapeur en contient moins de 10 o/o; mais pour les acides plus faibles, le titre de la vapeur émise baisse très rapidement.

## ÉTUDE GRAPHIQUE DU PHÉNOMÈNE DE LA DISTILLATION

Désignons sous le nom de courbe  $n$  le lieu des points figuratifs des mélanges donnant par distillation une vapeur nitrique de concentration  $n$  (fig. 140). Pendant cette distillation, le point figuratif  $P$  du liquide, situé à chaque moment sur une courbe différente  $n$ , se déplace sans cesse suivant le segment  $nP$ , qui joint au point  $P$  le point  $n$  représentant la vapeur qui passe, sur la droite  $NH$ .  $nP$  est donc à chaque instant, la tangente à la trajectoire de  $P$ , et la recherche du chemin décrit par le point figuratif du liquide revient à tracer les éléments rectilignes  $PP'$ ,  $P'P''$ ,  $P''P'''$ ..... obtenus en joignant les points successifs  $P$ ,  $P'$ ,  $P''$ ... aux points  $n$ ,  $n'$ ,  $n''$ ... correspondant aux courbes  $n$  traversées à chaque instant par la trajectoire. Nous proposons d'appeler celle-ci « trajectoire de distillation ». On remarquera que par un point du plan passe une trajectoire de distillation, mais une seulement.

Trois courbes remarquables se présentent alors dans le plan de figure.

1° Menons du point  $n$  de la droite HN une horizontale qui coupe en  $M_0$  la courbe  $n$  correspondante. Le lieu  $C_0$  des points  $M_0$  (fig. 141) représentera le lieu des points où la trajectoire de distillation possède une tangente horizontale, ou bien encore le moment où le liquide passe par une concentration maxima en acide nitrique.

2° Traçons le lieu  $C_1$  de l'intersection des droites Sn avec les courbes  $n$  correspondantes. Toutes les trajectoires de distillation couperont  $C_1$  de telle façon qu'au point de rencontre la tangente passe par le point figuratif S de l'acide sulfurique.

Or, si l'on regarde un mélange sulfo-nitrique comme un mélange

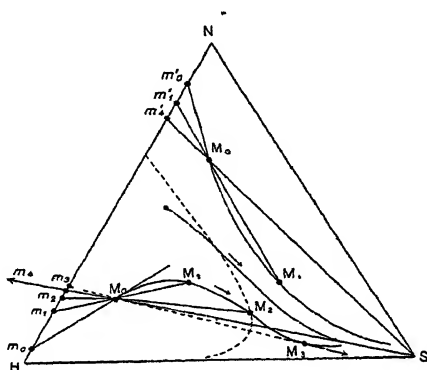


Fig. 141.

d'acide sulfurique à 100 o/o et d'acide nitrique dilué que l'on veut concentrer, la courbe  $C_1$  divise le plan en deux régions remarquables. La région de gauche contiendra tous les mélanges faibles qui, au début de la distillation, donnent des vapeurs moins riches que l'acide nitrique initial; la région de droite correspondra aux vapeurs plus riches. Cette courbe  $C_1$  est ici très voisine de la courbe  $C_0$ .

3° Menons enfin par chaque point  $n$  de la droite HN la tangente  $nT$  à la courbe  $n$  correspondante. Le lieu des points de contact T sera une troisième courbe remarquable  $C_2$ . Tous ces points T appartiendront en effet à des trajectoires de distillation tangentes en T à la courbe  $n$ ; les liquides correspondants émettront à ce moment des vapeurs de concentration  $n$ . Or la forme et la position des courbes  $n$  est telle qu'elles ne sont pas coupées par les trajectoires qui leur sont tangentes extérieurement. De part et d'autre du point T, la trajectoire passe donc par des points correspondant à des vapeurs émises de con-

concentration inférieure à  $n$  et la courbe  $C_2$  est le lieu des points figuratifs par lesquels passe le liquide au moment où il émet la vapeur de richesse maxima.

Mais l'extrémité de la tangente qui balaie la droite HN rebrousse au moment où son point de contact se trouve sur la courbe  $C_2$  puisqu'à ce moment la concentration en acide nitrique de la vapeur passe par un maximum. La courbe  $C_2$  est donc également le lieu des points d'inflexion des trajectoires de distillation; leur concavité, tournée vers le bas dans la région des liquides faibles se retourne vers le sommet du triangle dans la région des liquides plus concentrés.

La courbe  $C_2$  divise d'ailleurs le plan en deux régions :

1° La région adjacente au sommet H, contenant les points figuratifs des mélanges dont les vapeurs passent par un maximum d'acidité au cours de l'ébullition.

2° La région contenant les points figuratifs des mélanges dont les vapeurs émises ont une acidité constamment décroissantes.

La figure 142 donne quelques exemples de trajectoires de distillation. On pourrait vérifier que si l'on transporte sur le réseau des isothermes le réseau des trajectoires le point figuratif du liquide en distillation se déplace bien sans cesse dans le sens des températures croissantes.

La disposition relative des trois courbes montre également que le moment où les vapeurs dégagées possèdent l'acidité maxima ne coïncide pas en général avec le moment où le liquide bouillant passe par le maximum de concentration nitrique. Ce phénomène ne se présente que pour les mélanges initiaux situés sur  $C_2$  ou à droite de  $C_2$ .

*Applications.* — Utilisons les résultats précédents pour faire l'étude détaillée des mélanges industriels.

Un acide nitrique faible, relevé au besoin par une préconcentration, peut être transformé par distillation en acide concentré, à condition d'être additionné d'une quantité notable d'acide sulfurique.

Comme nous le verrons plus loin, l'opération peut être effectuée en cornue, ou mieux en colonne, conçue comme un appareil rectificateur ordinaire, ou simplement formée d'une tour remplie de matériaux inattaquables, dans laquelle coule le mélange sulfonitrique pendant qu'on injecte de la vapeur surchauffée à la base. Nous examinerons successivement la théorie de ces deux types d'appareils.

1° *Concentration nitrique en cornue.* — Traitons cette question dans le cas le plus général.

Pour obtenir de l'acide nitrique relativement concentré par distilla-

tion d'un mélange sulfo-nitrique quelconque, on devra mener l'opération de deux façons différentes suivant la composition du mélange initial (fig. 142).

Supposons d'abord que le point figuratif du mélange primitif  $M_0$  soit à gauche de la courbe  $C_2$ ; on recueille alors, par la condensation globale de la vapeur, un acide nitrique dont l'acidité (valeur initiale donnée par la tangente  $m_0M_0$  à la trajectoire) va constamment en croissant au début.

Quand, par exemple, le point figuratif du liquide restant atteint la position  $M_1$ , l'acide condensé a la composition globale  $m_1$  et son poids est la fraction  $\frac{M_1M_0}{M_1m_1}$  de celui du liquide initial

En  $M_2$  (situé sur la courbe  $C_2$ ) les vapeurs qui passent ont la concentration maxima, mais il n'en est pas de même encore pour l'acide condensé représenté par  $m_2$ , car au delà, la concentration des vapeurs baisse assez lentement pour avoir le temps de compenser la dilution du distillat initial. La concentration maxima de l'acide recueilli,  $m_3$ , n'est atteinte qu'au moment où le liquide en ébullition atteint le point de contact  $M_3$  de la tangente issue de  $M_0$  à la trajectoire. C'est le moment de couper, car à partir de là, les queues de distillation feraient baisser le titre de l'acide jusqu'à la valeur limite  $m_4$ , donnée par l'intersection de  $HN$  avec la droite  $SM_0$ .

Quand, au contraire, le point figuratif  $M'_0$  se trouve à droite de la courbe  $C_2$  (et c'est le cas des mélanges courants que l'on dénitre) l'acide distillé, de concentration initiale  $m'_0$  ( $m'_0M'_0$  tangent à la trajectoire en  $M'_0$ ) baisse constamment jusqu'à la valeur minima  $m'_2$  déterminée par la droite  $SM'_0$ .

Pour les acides faibles en acide nitrique, comme le sont toujours les acides à dénitre, le point  $m'_2$  est toujours situé très bas; il faut donc couper nécessairement avant la fin de la dénitration. On choisira pour cela le moment où l'accroissement de la proportion d'acide recueilli paraîtra compensée par sa dilution progressive. On n'a jamais un bon rendement en acide concentré.

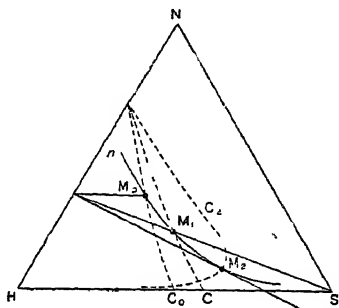


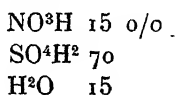
Fig 142

2° *Concentration et dénitration en colonne.* — Nous remarquerons tout d'abord que les réseaux des courbes  $n$  se recouvrent à peu près

aux différentes pressions avec une simple tendance à l'enrichissement des vapeurs quand la pression diminue (et par suite quand la température baisse).

Il en résulte que pendant tout le cours de leur échauffement, les mélanges sulfo-nitriques émettent des vapeurs dont le titre varie peu, et qui deviennent seulement un peu moins riches en acide nitrique au fur et à mesure que l'on se rapproche du point d'ébullition.

Les mélanges d'acide nitrique faible et d'acide sulfurique concentré, ou bien encore les vieux acides de nitrations que l'on passe en colonne, contiennent en moyenne :



Ils sont représentés par le point A (fig. 143). Dans leur descente rapide à travers les remplissages ou les plateaux de la colonne, les liquides ne sont que grossièrement en équilibre avec les vapeurs qui circulent à leur contact. Aussi les vapeurs concentrées émises par le liquide à distiller sont-elles diluées par les vapeurs plus faibles venant des parties inférieures, et, au lieu de fournir l'acide nitrique  $\text{C}_0$  titrant plus de 95 o/o, quelque peu plus fort même que l'acide déterminé par la

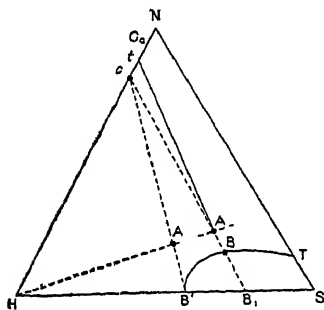


Fig. 143.

tangente à l'origine  $A_t$  de la trajectoire issue de A, l'appareil laisse passer un acide de régime dont le titre correspond seulement au point figuratif C.

Quand la distillation s'effectue dans une sorte d'appareil à rectifier, chauffé extérieurement, l'acide sulfurique « dénitré » dépend de la température de régime T que l'on a choisie pour la base de l'appareil. Si TBB' est l'isotherme correspondant de la surface d'ébullition, l'acide évacué à la base est en général incomplètement dénitré, et son point figuratif B, situé à la rencontre de AC avec l'isotherme, permet de déterminer la fraction  $\frac{B'B_1}{BB_1}$  de l'acide nitrique perdu.

Quand, au contraire, la distillation est conduite dans une colonne, à la base de laquelle on injecte de la vapeur d'eau, on peut, pour un même régime thermique, obtenir une dénitration beaucoup plus complète, sans diluer sensiblement l'acide nitrique recueilli.

L'acide qui passe à la distillation est encore représenté par un point voisin de l'extrémité de la tangente  $Af$ , mais ce qu'on introduit cette fois dans la colonne, c'est l'acide A de tout à l'heure additionné de vapeur d'eau. L'ensemble des liquides traités est alors représenté par le point  $A'$  de la droite  $AH$ .

Dans ces conditions, et contrairement à la marche de la distillation « sèche » de tout à l'heure, le point figuratif  $B'$  de l'acide dénitré peut être amené à occuper l'extrémité  $B'$  de l'isotherme de base, par un choix judicieux de la température et de la proportion de vapeur. On obtient de cette façon un acide résiduaire parfaitement dénitré, sans cependant diluer l'acide nitrique récupéré. Cet entraînement facile de l'acide nitrique par la vapeur d'eau est une propriété bien connue des analystes qui dosent les mélanges sulfo-nitriques par la différence des acidités des liquides, d'abord à l'origine, puis après plusieurs dilutions suivies d'évaporation.

### PROPRIÉTÉS THERMIQUES DES MÉLANGES SULFO-NITRIQUES

Nous achèverons de caractériser ces acides par l'étude de leurs chaleurs spécifiques, de leurs chaleurs de mélange et de leurs densités.

Avec M. Garnier <sup>(3)</sup>, nous avons déterminé d'abord les chaleurs spécifiques  $c$  des binaires  $SO^4H^2$  et  $H^2O$ ,  $NO^3H$  et  $H^2O$ ,  $NO^3H$  et

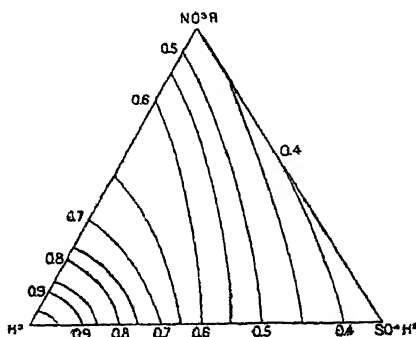


Fig. 144.

$SO^4H^2$  puis de mélanges ternaires correspondant à toute l'étendue du diagramme. La surface représentative des chaleurs spécifiques est représentée par ses lignes de niveau dans la figure 144 ; ses sections par les trois plans limitants sont caractérisées par les valeurs suivantes :

Binaires $\text{SO}^4\text{H}^2 - \text{H}^2\text{O}$		Binaires $\text{NO}^3\text{H} - \text{H}^2\text{O}$		Binaires $\text{NO}^3\text{H} - \text{SO}^4\text{H}^2$	
$\text{SO}^4\text{H}^2$ o/o	$c$	$\text{NO}^3\text{H}$ o/o	$c$	$\text{SO}^4\text{H}^2$	$c$
10	0,916	10	0,900	22,0	0,430
14	0,903	23,6	0,787	40	0,402
25	0,801	40	0,669	55	0,385
35	0,725	45,9	0,662	70	0,370
42	0,670	60,5	0,637	82	0,354
64	0,507	70	0,610	90	0,344
78,4	0,448	81,8	0,575		
85	0,426	90,3	0,530		
93,2	0,375	92,1	0,500		
96	0,360	98,1	0,475		
100	0,335				

La figure 145 représente le déploiement des trois sections verticales correspondantes.

Pour ce qui est de la chaleur de mélange  $Q$ , nous la rapporterons

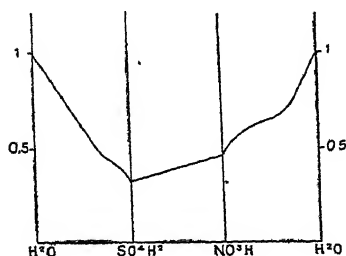


Fig. 145.

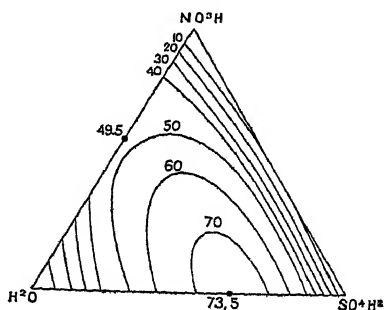


Fig. 146.

à la préparation d'un gramme de sulfo-nitrique à partir de ses trois constituants purs :  $\text{SO}^4\text{H}^2$ ,  $\text{NO}^3\text{H}$  et  $\text{H}^2\text{O}$ , pris tous trois à la température ordinaire; elle est définie par une surface dont la figure 146

donne les lignes de niveau en projection sur le triangle de référence, et numérotées en petites calories (\*).

On retrouve bien pour les binaires  $\text{SO}^4\text{H}^2 - \text{H}^2\text{O}$  et  $\text{NO}^3\text{H} - \text{H}^2\text{O}$  le maximum de chaleur dégagée qui correspond respectivement aux mélanges à 65 o/o de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  ou à 60 o/o de  $\text{NO}^3\text{H}$ . Voici d'ailleurs le détail des chaleurs de dilution des acides sulfurique et azotique :

Binaire $\text{SO}^4\text{H}^2 - \text{H}^2\text{O}$		Binaire $\text{NO}^3\text{H} - \text{H}^2\text{O}$	
$\text{SO}^4\text{H}^2$ o/o	cal. par gr.	$\text{NO}^3\text{H}$ o/o	cal. par gr
5,5	10	8,5	10
12	20	16,5	20
18	30	25,8	30
25	40	37	40
32	50	44	45
40	60	60	49,5
52,5	70	73	45
65	73,5	78	40
75	70	86	30
82	60	91	20
87	50	95,5	10
90	40		
93	30		
95	20		
98	10		

On peut alors calculer, en appliquant le principe de l'état initial et de l'état final, la chaleur produite par le mélange de plusieurs acides dilués ou de plusieurs mélanges sulfo-nitriques.

Soit  $Q$  la chaleur donnée par le diagramme pour le mélange total formé à partir de ses constituants purs ;  $q_1, q_2, \dots q_n$  la chaleur analogue relative aux acides initialement existants ;  $x_1, x_2, \dots x_n$  les proportions de chacun d'eux ( $x_1 + x_2 + \dots + x_n = 1$ ).

La formation du mélange dégagera par gramme un nombre de calories donné par :

$$X = Q - x_1 q_1 - x_2 q_2 \dots - x_n q_n.$$

D'autre part si tous les acides sont pris à la même température et si  $c$  est la chaleur spécifique du mélange final, donné par le diagramme déjà étudié, l'échauffement résultant sera :

$$\theta = \frac{X}{c}.$$

Quant aux densités<sup>(5)</sup>, elles sont représentées à 15° par la figure 147,

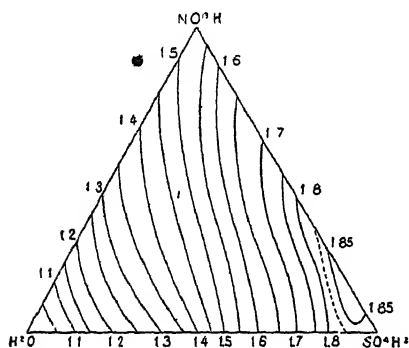


Fig. 147.

par rapport à l'eau à 4°. On y remarquera un léger dôme correspondant à une zone de densités maxima, qui atteint 1,8420 pour l'acide sulfurique à 97,5 o/o et 1,8700 pour les mélanges anhydres contenant 15 o/o d'acide nitrique et 85 o/o d'acide sulfurique. Dans la zone des mélanges à 10-15 o/o d'eau et 10-20 o/o d'acide nitrique qui correspond aux mélanges servant à la nitration

du coton, la densité est presque uniquement fonction de la teneur en eau. C'est là un fait souvent utilisé dans les ateliers en vue d'un contrôle rapide des bains.

## MÉTHODES DE PRÉCONCENTRATION

La préconcentration de l'acide nitrique n'est peut être pas assez répandue à l'heure actuelle ; elle offre cependant l'avantage de procurer une économie notable de charbon. En évaporant en effet une fraction importante de l'eau des acides nitriques faibles, dont la dilution est assez peu exothermique, on évite plus tard la même séparation sur l'acide sulfurique dilué qui sort de la distillation finale, et dont la concentration dépense beaucoup plus de charbon, à des températures beaucoup plus élevées, par suite de sa forte chaleur de dilution.

Cette préconcentration s'impose même dans le cas des acides nitriques faibles de l'arc, et particulièrement ceux du procédé Pauling,

qui doivent perdre plus des  $3/4$  de leur poids avant d'être rendus utilisables pour les nitrations.

La difficulté qui a sans doute fait reculer les industriels est l'attaque facile des métaux par l'acide chaud et dilué ; mais actuellement l'emploi d'élianite (ferro-silicium à 15-18 o/o, bien exempt de carbone) permet de faire des appareils pratiquement inattaquables.

*Appareil Rossi* — Pour concentrer les acides à 20 o/o des arcs Pauling, M. Rossi emploie à Pontemamollo un dispositif tout en élianite soigneusement calorifugé, qui peut travailler sous la pression normale ou sous pression réduite.

L'appareil comprend deux organes distincts, un évaporateur E et un rectificateur R (fig. 148).

L'évaporateur est formé essentiellement d'un empilage de 6 couronnes creuses, cylindriques à la partie extérieure, ondulées à la partie centrale, de façon à faciliter les échanges de chaleur (fig. 148). Un courant de vapeur circule à l'intérieur de chaque couronne grâce aux tubulures  $t$  et  $t'$ . Dans l'évaporateur, l'élément inférieur est fermé par un fond, l'élément supérieur est recouvert d'un dôme D relié à un serpentin S refroidi à l'eau.

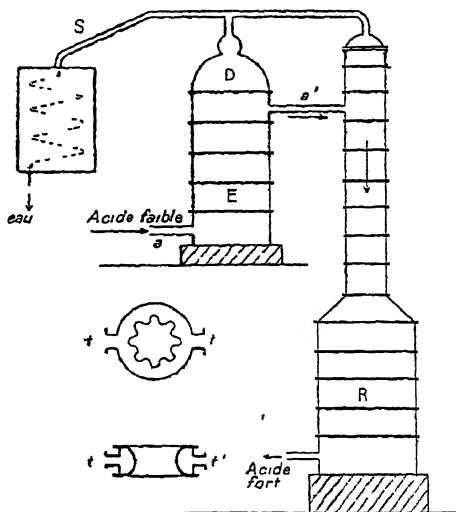


Fig. 148

L'acide à préconcentrer arrive par une tubulure  $a$  placée à la base, il s'échauffe peu à peu en montant et se déverse par un trop-plein  $a'$  après avoir perdu une partie de son eau, à peine acidifiée, qui va se condenser dans le serpentin.

L'acide chaud et déjà concentré est alors admis un peu au-dessus du milieu d'une colonne de distillation ; il en descend vers le rectificateur R, construit lui aussi comme l'évaporateur, mais en éléments de plus grand diamètre. Le liquide y entre en ébullition ; et l'on recueille à la base un acide concentré aux environs de 60 o/o. La vapeur d'eau qui passe au haut de la colonne va se condenser encore au serpentin.

En opérant sous pression réduite, on déplace dans le sens défavorable le maximum de concentration, mais les courbes des compositions du liquide et des vapeurs en équilibre sont beaucoup plus écrasées ; la différence s'accuse donc entre les vapeurs émises et les liquides restants, et la séparation de l'eau est beaucoup plus facile.

## APPAREIL DE LA SOCIÉTÉ NORVÉGIENNE DE L'AZOTE

Pour la préconcentration des acides faibles ou des solutions de nitrate de calcium qui en dérivent, la Norvégienne de l'azote a conçu

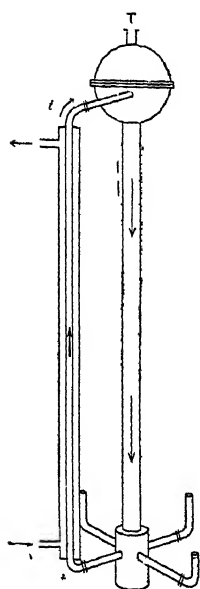


Fig. 149

un appareil de montage assez compliqué, tout en éliantite, qui est à proprement parler un appareil à grimpage. Chaque élément comporte un tube central de 8 mètres de long environ portant à la partie supérieure un séparateur de vapeur, sensiblement sphérique, où arrivent tangentiellement quatre tubes de 8 centimètres dont la partie verticale est entourée d'un manchon de vapeur sous pression (12 kgs) calorifugé, et qui se raccordent à la base du tube central. L'émulsion de liquide et de vapeur produite par le chauffage des quatre tubes vient s'étaler sur la surface du séparateur, et la vapeur produite est enlevée par une tubulure supérieure T raccordée à un serpentin et à une canalisation de vide.



Le liquide concentré redescend dans le tube central, et le cycle recommence. L'acide passe par trop-plein à travers une série de quatre tubes identiques et sort finalement à

60 o/o (fig. 149).

Cet appareillage présente peut-être l'inconvénient d'exiger beaucoup d'entretien, et il est rare que plus des  $2/3$  de l'installation soit en état de fonctionner.

L'usine de Soulom possède 64 de ces appareils ; on les emploie surtout à évaporer jusqu'à cristallisation en masse la production totale de nitrate de calcium (voir plus haut). Il en sort donc environ 18 tonnes de nitrate brut par jour, correspondant à l'évaporation de 20 tonnes d'eau au moins.

## APPAREIL KALTENBACH

Cet appareil est destiné à préconcentrer jusqu'à 65 o/o les liquides à 50 o/o que donne la combustion catalytique de l'ammoniac.

L'acide circule par gravité dans une cascade de douze cuvettes couvertes, en ferro-silicium de 15 millimètres d'épaisseur, ayant un mètre de diamètre et 40 centimètres de profondeur. Elles sont reliées entre elles par de larges tubulures de 15 × 25 centimètres (fig. 150).

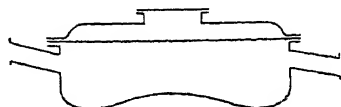


Fig. 150.

L'ensemble est replié sur deux rangs parallèles à pentes opposées, chauffés à travers les trous d'une voûte par les flammes d'un foyer G, dans un four de 10 mètres de long et 3 m. 50 de large (fig. 151)

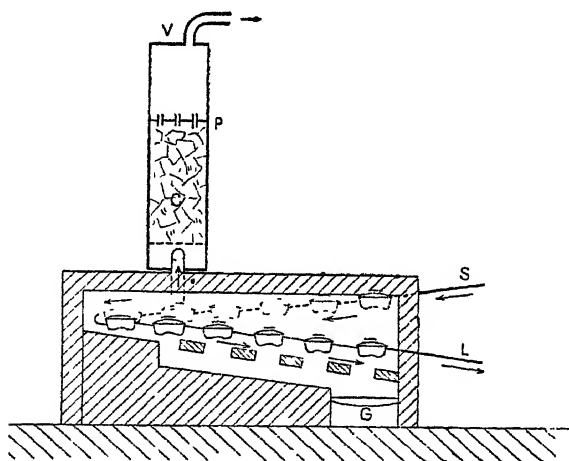


Fig. 151.

On admet l'acide à 50 o/o à la cuvette supérieure S, et on règle le feu de façon que l'ébullition commence à la cinquième, aux environs de 119°. En ce point le couvercle de la cuvette est relié par une large tubulure à une colonne de rectification, où arrivent toutes les vapeurs émises par la cinquième cuvette et les sept suivantes ; on fait ainsi rétrograder tout l'acide nitrique entraîné.

La colonne, de 1 mètre de diamètre et de 7 mètres de haut, est coupée en son tiers supérieur par un plateau muni de tubes, laissant

passer les vapeurs, mais arrêtant les liquides condensés ; la partie inférieure est garnie de remplissages inattaquables. Pour faciliter la rétrogradation, on procède à un léger arrosage du remplissage à l'aide d'acide à 50 o/o, et à un très léger arrosage des vapeurs arrivant au sommet de la tour, à l'aide d'eau pure. Dans ces conditions, la colonne ne laisse passer que de la vapeur d'eau tandis qu'on recueille à la base I de la cascade des cuvettes un acide titrant 65 o/o, à la température de 122°. On le refroidit avant de le véhiculer.

Un appareil ayant les dimensions indiquées peut traiter par jour 35 tonnes d'acide à 50 o/o (dont 4 employées à l'arrosage du remplissage) et il débite 27 tonnes d'acide à 65 o/o, soit une élimination de 8 tonnes d'eau, près de 50 o/o de la quantité apportée par l'acide faible.

## METHODES DE CONCENTRATION FINALE

La concentration finale a été essayée soit dans des cornues, soit dans des colonnes. Le premier procédé était généralement inspiré par le désir d'utiliser un matériel existant dans les ateliers de traitement du nitrate ; il a cédé le pas presque partout au procédé en colonne.

### CONCENTRATION EN CORNUE

La concentration en cornue du type Valentiner, par exemple, ne peut donner que des résultats assez médiocres. Dans les usines qui ont ainsi tenté la concentration de l'acide synthétique à 50 o/o, on a généralement opéré sur un mélange de 5000 kilogrammes d'acide sulfurique concentré et de 1800 d'acide nitrique dilué ; le rapport de ces poids est égal à 2,75, valeur un peu trop forte, et qui gêne l'élimination des dernières traces d'acide nitrique.

Pour mener une opération, on ajoute tout d'abord 500 kilogrammes d'acide sulfurique pour éviter le contact du fond de la cornue encore chaude avec l'acide nitrique, puis en deux fois, on verse le reste des acides à distiller.

Ces opérations ont parfois donné lieu à des accidents provenant d'une homogénéité imparfaite du contenu de la cornue ; le mélange ne se produisait qu'au moment de l'ébullition, avec un dégagement de chaleur suffisant pour provoquer une distillation presque explosive.

Avec une cornue Valentiner, on ne peut faire que deux opérations par 24 heures, fournissant 1500 à 1600 kilogrammes d'acide nitrique.

Il est d'ailleurs assez difficile d'avoir un rendement élevé en acide très concentré, et même en recueillant lentement le liquide condensé pendant les deux premières heures, on ne récupère guère plus de 80 o/o de l'acide au-dessus d'une concentration de 82-85 o/o. De plus, la distillation finit péniblement, à cause de la trop forte concentration en acide sulfurique, et on ne pourrait l'abaisser sous peine d'attaquer les cornues. Dans ces conditions, les vapeurs d'acide nitrique, dégagées à température élevée, vers 145-160°, sont dissociées, et le rendement s'en ressent.

C'est pour toutes ces raisons, qui s'enchainent d'ailleurs les unes les autres, que la méthode ne s'est pas généralisée.

### CONCENTRATION EN COLONNE

Ce procédé beaucoup plus simple, beaucoup plus économique, donne plus facilement d'excellents rendements. Il consiste à faire

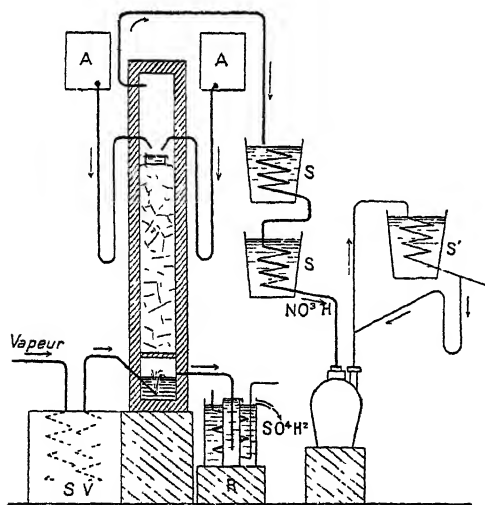


Fig. 152.

couler dans une colonne garnie de matériaux inattaquables un mélange sulfo-nitrique convenable, au-devant duquel on injecte par la base de la vapeur d'eau surchauffée ; l'acide nitrique se dégage par le sommet de l'appareil et on évite sa dissociation partielle en opérant sous un vide partiel.

L'appareil complet se compose (fig. 152) 1° de la colonne dénitrante C et de ses annexes : surchauffeur de vapeur V, bacs d'alimentation A, serpentins de condensation en série S, réfrigérant R pour l'acide sulfurique dénitré; 2° des mélangeurs M où l'on recueille l'acide nitrique, avec le serpentin de queue ou de rétrogradation S'; 3° des appareils de récupération des oxydes d'azote : batteries de lavage, pompe à vide, colonnes d'absorption.

La partie originale est plus particulièrement la colonne dénitrante sur laquelle nous allons insister.

Dans la plupart des installations, cette colonne est une tour de Volvic, à base carrée, de 85 ou 87,5 centimètres de côté, et de 7 m. 50 de haut; elle est formée de 14 éléments. La pièce de base forme cuvette carrée de 65 centimètres de profondeur, avec 20 centimètres de parois; elle est munie d'un déversoir à 40 centimètres de son fond,

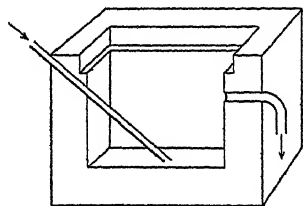


Fig. 153.

par lequel un tube de ferro-silicium de 65 millimètres intérieur évacue l'acide sulfurique chaud et dénitré. En face un tube de ferro-silicium de 25-40 millimètres traverse obliquement la paroi pour se diriger exactement au centre du fond de la cuvette; il est coupé en biseau par un plan vertical, qui laisse 2 centimètres d'espace entre sa pointe et le

fond. C'est par ce tube que l'on injecte la vapeur. La figure 153 en donne une section par le plan de symétrie.

Au-dessus de cette pièce sont emboîtées et mastiquées au Volvic et silicate douze pièces identiques formées de cadres carrés de 50 centimètres de haut qui continuent les parois verticales de la cuvette inférieure. Le sommet est fermé par un dernier anneau de 25 centimètres seulement, recouvert d'une dalle. Toute la tour est frettée par des tirants de fer goudronnés avec soin.

Les vapeurs d'acide nitrique sortent par un tube de grès mastiqué latéralement dans la paroi du dernier anneau; les acides sont introduits par des tubes de ferro-silicium à travers les parois du huitième anneau, compté à partir de la base.

Les liquides se mélangent dans une cuvette de distribution posée sur le remplissage, lui-même constitué par un empilement reposant sur une grille de ferro-silicium fixée entre la cuvette et le premier élément de la colonne. Comme remplissage, on prend, soit du quartz concassé en morceaux de 12 centimètres à la base, et de 5 à 8 au-dessus; soit des boules de porcelaine creuses, de 6 centimètres de diamètre percées de six trous de 1 centimètre aux extrémités de trois

diamètres orthogonaux deux à deux, et qui offrent ainsi une grande surface de ruissellement pour les liquides (fig. 154). L'expérience a montré qu'il n'y avait pas intérêt à placer de garnissage au-dessus de la cuvette de distribution, car la colonne ne se comporte pas comme un appareil distillatoire ordinaire. D'abord, la majeure partie de l'acide nitrique s'élimine dès la partie supérieure du remplissage et n'a pas le temps de s'enrichir par le reflux méthodique des vapeurs; de plus il n'y a pas de différence de température sensible entre le haut et le bas des remplissages (à peine 10°); ceux-ci agissent plutôt pour renouveler les surfaces d'évaporation et pour homogénéiser les liquides.

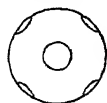


Fig. 154

Il est cependant certain qu'on pourrait améliorer encore le rendement en surmontant l'appareil d'une colonne à plateaux en ferrosilicium.

*Fonctionnement* — Pour mettre en marche, on fait couler un peu d'acide sulfurique pour remplir le réfrigérant et former joint liquide, on met le vide et on fait arriver peu à peu la vapeur tout en continuant l'adduction d'acide. On s'arrange de façon que la température du haut atteignent 95° au bout de trois heures, et qu'un peu d'eau commence à apparaître au serpent. L'acide nitrique est alors admis à vitesse croissante, et on règle la dénitratation par l'admission de la vapeur.

S'il s'agissait d'arrêter l'opération, on opérerait les mêmes réglages en sens inverse.

La production est limitée par la dépression intérieure que les pompes doivent toujours maintenir au voisinage de 1 à 2 centimètres de mercure au bas de la colonne, elle est limitée également par la nécessité de dénitrer complètement les acides usés qui ne doivent garder que 0,1 o/o de  $\text{NO}^3\text{H}$ . Mais, de plus, en dehors de ces conditions limitatives du rendement horaire, chaque colonne a toujours une allure individuelle tenant au remplissage et au mode de barbotage de la vapeur dans le bain d'acide sulfurique.

On peut faire passer en 24 heures dans une colonne garnie de quartz de 12 à 18 tonnes d'acide nitrique synthétique, avec 30 à 48 tonnes d'acide sulfurique, le rapport des poids étant ainsi compris entre 2 et 3 (moyenne 2,65). Mais le rendement commercial est inférieur à ces chiffres, à cause des arrêts (1/10 environ du temps) dus aux accidents de tuyautage, aux erreurs de manœuvre et aux bouchages plus ou moins complets par dépôt de sels divers. De même, les remises en train usent de l'acide sulfurique, et le rapport des poids utilisés d'acides s'élève de ce chef d'environ 20 o/o.

A l'usine allemande de Hœchst, toute la production d'acide nitrique synthétique est transformée d'une façon analogue en acide nitrique absolu à 100 o/o, mais alors le rapport des poids d'acides employés atteint 5; il y a donc production d'une quantité considérable d'acide sulfurique à reconcentrer, et le roulement journalier d'acide concentré à 95 o/o est de l'ordre de 1 200 tonnes.

Dans les conditions de marche indiquées plus haut, la dépense en vapeur est d'environ 0 kg. 450 par kilogramme d'acide nitrique à 50 o/o, soit 12 o/o du mélange sulfo-nitrique en traitement; l'acide sulfurique sortant marque alors 54-56° B<sup>e</sup> soit 68-72 o/o de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>. La question même se pose de l'utilité de la surchauffe de la vapeur, qui introduit un surcroît d'entretien; l'économie légère de vapeur et de charbon qu'elle procure ne paraît pas compensée suffisamment par ces divers inconvénients.

### DÉNITRATION DES ACIDES RÉSIDUAIRES

La marche en dénitrification s'applique aux acides résiduels des usines d'explosifs de coton-poudre ou de soie artificielle, d'ailleurs bien différents les uns des autres.

A côté des acides de la fabrication des nitro-celluloses, encore riches en acide nitrique, et dont la composition varie entre les limites :

	Acides du CP <sub>1</sub> (AR <sub>1</sub> )		Acides du CP <sub>2</sub> (AR <sub>2</sub> )
SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> . . . .	67,50	71,00	63,60
NO <sup>3</sup> H . . . .	18,75	18,20	17,33
NO <sup>2</sup> . . . . .	0,55	0,30	0,77
H <sup>2</sup> O. . . . .	13,20	10,50	18,30

On peut rencontrer des acides faibles en acide nitrique, mais souillés de matières organiques, en particulier dans la fabrication des dérivés nitrés proprement dits, soit par exemple :

	Acides du trinitrotoluène (ART <sub>3</sub> )	
SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> . . . . .	74,76	76,2
NO <sup>3</sup> H . . . . .	0,39	2,0
NO <sup>2</sup> H . . . . .	2,90	3,7
H <sup>2</sup> O . . . . .	21,58	14,9
Dérivés nitrés . . .	0,57	3,2

La dénitrification des acides résiduels de coton-poudre ne présente aucune difficulté spéciale; ils se comportent comme un mélange d'acide sulfurique concentré et d'acide nitrique à 50 o/o, et il suffit

de les réajuster par l'acide sulfurique avant de les envoyer aux colonnes.

Il n'en est pas de même pour les acides résiduaux des usines d'explosifs à cause de leur teneur parfois élevée en produits nitrés et en oxydes inférieurs de l'azote.

Ainsi, les solubilités dans 100 grammes du mélange acide, que nous avons déterminées avec M. Durr pour le trinitrotoluène à 25 et à 50° sont données dans les deux diagrammes ternaires 155 et 156 ; pour le dinitrotoluène à 25°, dans le diagramme 157. On voit avec quelle rapidité baisse la solubilité quand l'acide seditue, surtout dans le cas du dinitrotoluène, et par suite combien sont fréquents les risques d'obstruction des colonnes pendant la dénitrification.

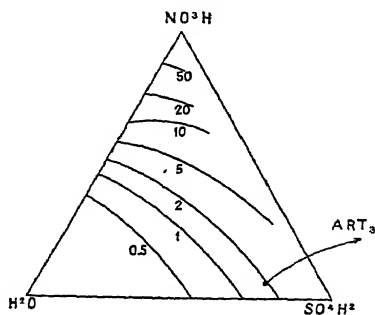


Fig. 155.

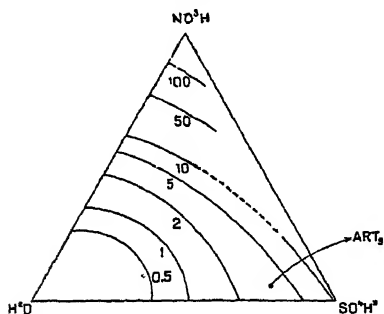


Fig. 156.

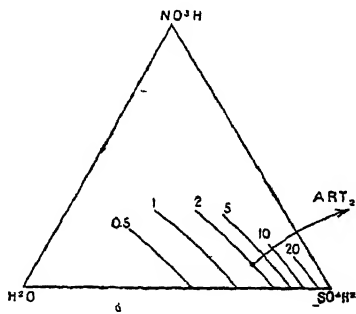


Fig. 157.

Enfin, dans le cas des acides d'usines d'explosifs, l'opération porte sur des acides faiblement nitrés, et il ne faut pas compter sur la production d'acide nitrique fort, à moins de remonter de façon exagérée leur titre en acide sulfurique et d'y laisser ainsi l'excès de dérivés nitrés qui peuvent donner parfois lieu à des accidents graves dans les Gaillard au moment de la reconcentration.

On cherche rarement ici à dépasser 50 o/o comme titre de l'acide nitrique récupéré par condensation, et l'on obtient une quantité d'acide encore plus faible résultant de l'oxydation et de l'arrosage des vapeurs nitreuses qui se dégagent en masse pendant l'opération. Nous dirons cependant quelques mots de ce chapitre particulier de l'industrie de l'acide nitrique.

*Mode opératoire.* — Après avoir parfois extrait une partie des matières organiques dans les usines à tolite (trinitrotoluène) grâce à une agitation intense des acides résiduaux avec du mononitrotoluène (procédé anglais de détoluation) on soumet les acides sulfo-nitriques à un entraînement à la vapeur d'eau surchauffée, souvent après une dilution préalable par l'eau chaude. L'acide nitrique dégagé est condensé par refroidissement, les vapeurs nitreuses, mélangées d'air, sont envoyées dans des colonnes de récupération.

L'acide sulfurique dénitré, qui est au titre de 70 o/o environ, est refroidi dans des serpentins plongés dans l'eau, puis par circulation dans un long labyrinthe de plomb, où se déposent les dérivés nitrés, dont la solubilité a été réduite par le refroidissement et surtout par la dilution de l'acide sulfurique.

La partie originale de l'appareillage consiste dans l'organe d'entraînement par la vapeur des produits azotés; parmi les dispositifs préconisés, nous retiendrons les deux suivants :

### 1<sup>o</sup> APPAREIL A COLONNE

L'acide et une petite quantité d'eau tiède venant des bacs des serpentins sont mélangés à la partie supérieure M d'une colonne d'éléments de quartz fondu, au nombre de six, d'un diamètre de 30 centimètres et de 70 centimètres de haut chacun (fig. 158).

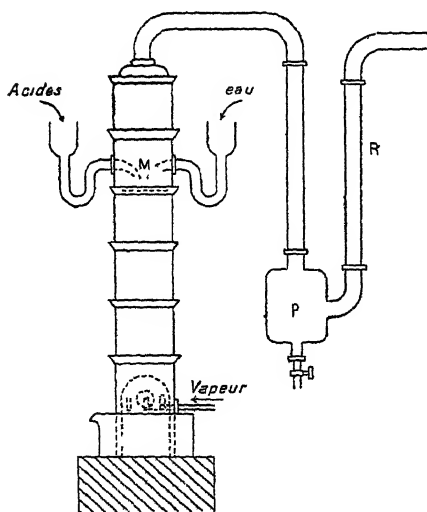


Fig. 158

Quatre de ces éléments sont remplis de quartz concassé, et, l'élément de base, porté par une cuvette de quartz à trop-plein, contient une cloche perforée C sous laquelle on injecte la vapeur surchauffée. Parfois, comme en Angleterre, la base est faite de ferro-silicium, et toute la colonne est entourée d'une chemise de fer qui en est séparée par un enduit silicaté.

L'acide nitrique faible est condensé dans une tourie ou dans un pot en quartz P, d'où part un réfrigérant à reflux R généralement en

aluminium, complété par un serpentin, et par lequel s'échappent les vapeurs nitriques et nitreuses vers les colonnes de récupération.

## 2° APPAREILS A CAISSE

Pour réduire les inconvénients du dépôt de dérivés nitrés, qui gênent la circulation des vapeurs, on emploie souvent pour la dénitrification une caisse plate de dalles de Volvic, de 30 centimètres d'épaisseur, et dont les dimensions extérieures sont de 3 m. 25 sur 2 m. 25 avec 0 m. 75 de hauteur totale.

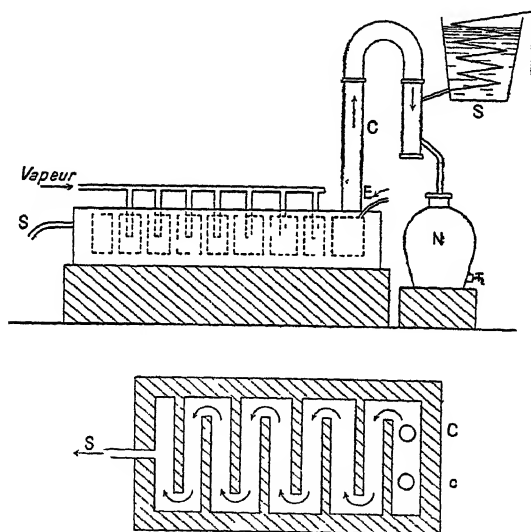


Fig. 159.

Huit cloisons verticales de 10 centimètres d'épaisseur, parallèles au plus petit côté, forcent les liquides à circuler en zig-zag, tandis que huit rangées de tubes injectent dans chaque rigole la vapeur surchauffée (fig. 159).

Les acides introduits à l'une des extrémités E sortent dénitrés par le trop-plein S ; les vapeurs nitriques et nitreuses, mêlées de vapeur d'eau, sortent par la colonne C, déposent l'acide nitrique faible en N grâce au serpentin S, et les pertes sont captées au delà par des colonnes d'absorption.

*Remarque.* — Tous les ateliers de concentration livrent en plus de l'acide nitrique une quantité encore plus importante d'acide sulfurique qu'il faut reconcentrer pour le faire rentrer en fabrication. Pour se faire une idée complète d'un atelier fabriquant l'acide nitrique concentré, il faut donc y ajouter les appareils de concentration d'acide sulfurique, tels que Kessler, Benker ou Gaillard, que nous allons rencontrer bientôt.

### BILAN THERMIQUE DES APPAREILS DE DÉNITRATION OU DE CONCENTRATION

Les diagrammes ternaires des chaleurs de mélange et des chaleurs spécifiques étudiés précédemment donnent rapidement la solution du problème.

Admettons en chiffres ronds qu'on reçoive au sommet de la colonne de l'acide nitrique à 50 o/o, qu'on le mélange à 2,5 parties d'acide sulfurique à 90 o/o et que la base reçoive une pointe de vapeur à 145° d'un débit égal à la moitié du poids de l'acide initial. Nous recueillons de l'acide nitrique à 100 o/o, sortant à 125° et de l'acide sulfurique à 75 o/o porté à 145°. Voici comment se balance le bilan des calories entrantes et sortantes, en prenant pour zéro de l'échelle industrielle la température ordinaire de 15°, qui est celle des acides initiaux.

On sait que la chaleur de vaporisation de l'eau est égale à :

$$L = 538,5 - 0,640 (t - 100^{\circ})$$

de sorte qu'en prenant pour chaleur spécifique 1,002 entre 15° et 145°, la chaleur totale de vaporisation à 145° est :

$$L' = 538,5 - 0,640 (145 - 100) + 1,002 \times (145 - 15^{\circ}) = 646$$

avec l'échelle adoptée.

D'autre part la chaleur de mélange des acides et de la vapeur se calcule de la façon suivante :

$$\text{Acide final : 4 parties à } \left\{ \begin{array}{l} 12,5 \text{ d'acide nitrique} \\ 56,25 \text{ d'acide sulfurique} \\ 31,25 \text{ d'eau} \end{array} \right\} 4 \times 72 = 288 \text{ cal.}$$

$$\text{Acide nitrique initial : 1 partie à } \left\{ \begin{array}{l} 50 \text{ d'acide} \\ 50 \text{ d'eau} \end{array} \right\} - 1 \times 47 = -47 \text{ cal.}$$

$$\text{Acide sulf. initial : 2,5 parties à } \left\{ \begin{array}{l} 90 \text{ d'acide} \\ 10 \text{ d'eau} \end{array} \right\} - 2,5 \times 8 = -20 \text{ cal.}$$

$$\text{Au total : } 288 - (47 + 20) = 221 \text{ calories.}$$

Le total des entrées est donc :

Chaleur sensible de 1 partie d'acide nitrique à 50 o/o . . . . .	0 cal.
Chaleur sensible de 2,5 parties d'acide sulfurique à 90 o/o . . . . .	0
Chaleur totale de 0,5 partié de vapeur à 145° . . . . .	323
Chaleur de mélange . . . . .	221
Total . . . . .	<u>544</u> cal.

On évacue 0,5 partie d'acide nitrique en vapeur à 125°, dont la chaleur totale de vaporisation est de 172 calories, et 3,5 parties d'acide sulfurique liquide à 145°, dont la chaleur spécifique est de 0,5, ce dernier emporte donc :  $3,5 \times (145-15) \times 0,5 = 227,5$  calories. Le total des sorties reconnues est alors :

Chaleur totale de 0,5 partie d'acide nitrique . . . . .	86 cal.
Chaleur sensible de 3,5 parties d'acide sulfurique . . . . .	227,5
Total . . . . .	<u>313,5</u> cal.

La différence entre les entrées et les sorties .

$$544 - 313,5 = 230,5$$

représente les pertes latérales, qui atteignent ici 42 o/o du total.

On notera en passant que le mélange des acides au haut de la colonne correspond sensiblement à la composition :

NO <sup>3</sup> H . . . . .	14,3 o/o
SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> . . . . .	64,3
H <sup>2</sup> O . . . . .	21,4

à laquelle correspond une chaleur de formation égale par unité de masse à :

$$\frac{3,5 \times 62 - 47 - 2 \times 5 \times 8}{3,5} = 42,85$$

sa chaleur spécifique étant voisine de 0,52, la température à laquelle il commence à couler sur le remplissage est de :

$$15 + \frac{42,85}{0,52} = 97^{\circ}5.$$

## MANUTENTION DES ACIDES NITRIQUES ET SULFO-NITRIQUES

Nous avons eu fréquemment l'occasion d'indiquer de quelle matière étaient formés les organes des appareils de production et de transformation des acides.

L'acide nitrique ne peut guère être manipulé que dans le grès ou l'aluminium. Encore faut-il, pour ce dernier, utiliser un métal pur,

ne contenant pas de ponctuations d'alumine, qui amorcent l'attaque. Quand ces conditions sont réalisées, le transport par tuyautages ou par citernes d'aluminium est possible ; les grosses pièces sont assemblées par soudure autogène à température aussi basse que possible pour éviter de « brûler » le métal. L'aluminium cependant ne résiste pas à chaud

Pour les acides sulfo-nitriques, il vaut mieux employer le fer ou l'acier, au moins quand la teneur en eau n'est pas trop forte et c'est dans ce métal que s'effectuent les mélanges eux-mêmes, ou les intractions qui les utilisent.

C'est seulement depuis peu de temps que s'est introduit l'emploi des ferro-silicium à 15 o/o pour les tuyauteries coulées et des ferro-nickel-chrome pour les pièces tournées, par exemple les pompes rotatives. Même à chaud ces derniers métaux ne subissent pas d'attaque sensible.

On peut représenter l'effet de corrosion des mélanges sulfo-nitriques par le nombre de grammes de métal dissous en 24 heures par mètre carré, en

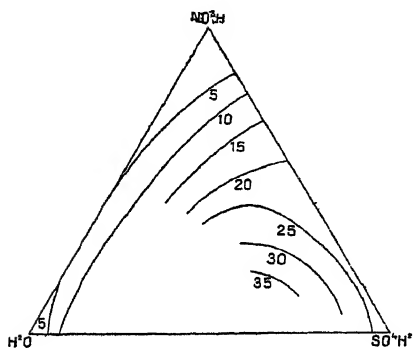


Fig. 160.

présence d'un grand excès d'acide lentement renouvelé. A la température de 16 à 18°, l'aluminium et la tôle d'acier fournissent alors les deux diagrammes représentés par les figures 160 et 161 (°).

Le premier métal est surtout sensible aux mélanges dilués et riches en acide sulfurique ; l'acier par contre est particulièrement sensible à l'acide nitrique faible. Mais on voit combien est faible l'attaque du fer par les mélanges

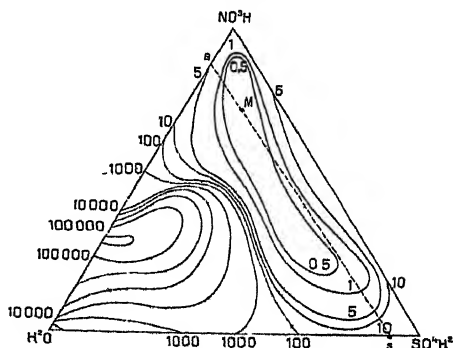


Fig. 161.

sulfo-nitriques concentrés, quel que soit le rapport des acides sulfurique et nitrique ; il y a pour lui un optimum de résistance pour les teneurs en eau comprises entre 10 o/o et 20 o/o.

Notons enfin que si l'attaque de la tôle par l'acide nitrique concentré est forte, le transport de celui-ci dans des citernes d'acier n'est pas nécessairement à proscrire. Il suffit en effet de mélanger l'acide nitrique concentré à 85-90 o/o, représenté par *a* sur la figure 161 avec 20 o/o de son poids d'acide sulfurique concentré à 92,5 o/o, représenté par *s*, le point figuratif du mélange rentre alors franchement dans la zone d'attaque minima. Cette pratique a toujours été heureuse dans le cas où l'acide nitrique était destiné à préparer des mélanges sulfo-nitriques.

## BIBLIOGRAPHIE

- (<sup>1</sup>) PASCAL et GARNIER. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXV, p. 309 (1919).  
PASCAL et ERO — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXV, p. 35 (1919)  
(<sup>2</sup>) PASCAL. — *Annales de Chimie*, t. XV, p. 253 (1921)  
Voir aussi CREIGHTON et GITHENS. — *J. Franklin Institute*, t. XVII, p. 161 (1915).  
(<sup>3</sup>) PASCAL et GARNIER. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXVII, p. 8 (1920).  
(<sup>4</sup>) DAVID. — *J. of Soc. of chem. Ind.*, juillet 1922.  
(<sup>5</sup>) PASCAL et GARNIER. — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXV, p. 142 (1919).  
(<sup>6</sup>) PASCAL, GARNIER et LABOURRASSE — *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIX, p. 701 (1921).
-



## INDUSTRIE DES ACIDES SULFURIQUES

Le problème de l'azote nous a fait rencontrer plusieurs fois l'acide sulfurique comme adjuvant indispensable ; nous allons maintenant étudier en détail sa fabrication qui utilise deux modes différents de catalyse.

L'acide sulfurique est, de tous les produits manufacturés, l'un de ceux que l'on prépare en plus grande quantité, dans l'état actuel de l'industrie, et, pour reprendre le mot bien connu de Dumas, on peut encore, jusqu'à un certain point, mesurer la puissance industrielle d'un pays à sa production en acide sulfurique.

C'est en effet un facteur essentiel du succès de toutes les industries chimiques, il sert à la fabrication des superphosphates, à la préparation des acides et à leur concentration. On le retrouve dans la fabrication des sulfates et particulièrement du sulfate d'ammoniaque ; dans les opérations de décapage, dans la sulfonation et la nitration des matières organiques, par suite dans l'industrie des explosifs, etc. Aussi, dès avant la guerre, sa production gagnait sans cesse ; elle suivait et provoquait le développement de l'industrie chimique.

Comme tous les pays, la France préparait surtout l'acide dit des chambres de plomb (ou acide à 52° B<sup>e</sup>, qui titre 65,3 o/o), en vue de la fabrication des superphosphates. En 1913, elle ne concentrait guère que 5 o/o de la production totale pour préparer l'acide à 65-66° B<sup>e</sup> (soit 92,5 o/o de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  en moyenne) nécessaire aux besoins divers de l'industrie chimique, et on commençait seulement à fabriquer l'*oléum*, ou acide sulfurique fumant, le plus souvent à 20 o/o de  $\text{SO}^3$ , que réclame spécialement l'industrie des matières colorantes ou des explosifs pour leurs opérations de sulfonation ou le remontage des acides résiduaires de nitration. Nous étions à ce point de vue presque complètement tributaires de l'étranger, malgré la richesse de nos ressources naturelles en soufre combiné.

*Matières premières.* — Bien qu'en effet, on fabrique parfois l'acide sulfurique à partir du soufre, quand on désire l'avoir pur, la principale matière première est constituée par les pyrites, minéraux très

répandus à la surface du globe et qui ne manquent pour ainsi dire à aucun pays.

Ainsi, à l'avant-guerre, la capacité normale de production était en milliers de tonnes.

Entente	Portugal . . . . .	390	} soit 52 o/o du total
	Etats-Unis . . . . .	347	
	Italie . . . . .	317	
	France. . . . .	311	
	Canada . . . . .	144	
	Russie. . . . .	130	
	Grèce . . . . .	129	
	Japon . . . . .	115	
	Angleterre . . . . .	12	
Neutres	Belgique . . . . .	0,2	} soit 38,5 o/o du total
	Espagne . . . . .	927	
	Norvège . . . . .	441	
	Suède . . . . .	34	
Empires Centraux	Allemagne . . . . .	229	} soit 9,3 o/o du total
	Hongrie . . . . .	107	
	Bosnie. . . . .	3	

Pour le soufre, les deux seuls pays vraiment producteurs, qui sont la Sicile et la Louisiane, en extrayaient en 1913 respectivement 350 et 325 milliers de tonnes, contre 10 milliers seulement pour l'Espagne, pour le Japon et pour l'Autriche.

On conçoit qu'une telle dissémination des pyrites ait favorisé le développement considérable de l'industrie de l'acide sulfurique, et l'on pourra se faire une idée de l'évolution d'avant-guerre (corrélative de l'emploi progressif des superphosphates) à l'aide du tableau suivant, qui donne la production en milliers de tonnes d'acide à 52° B°.

	1910	1912
Etats-Unis. . . . .	1500	3400
Angleterre. . . . .	1000	1600
Allemagne. . . . .	950	1650
France. . . . .	850	1200
Italie . . . . .	350	600
Autriche . . . . .	300	440
Belgique . . . . .	300	350
Russie . . . . .	200	225
Japon . . . . .	30	80
Total mondial. . . . .	5500	9500 environ

La fabrication intensive des explosifs qui dépense environ 2,5 à 3 kilogrammes d'acide par kilogramme de poudre B et au moins autant par kilogramme d'explosif, a provoqué pendant la guerre un développement énorme de cette fabrication dans tous les pays ; mais les efforts se sont portés surtout vers la production d'acide concentré et d'oléum.

En particulier, la France a presque triplé sa production d'acide à 52° B<sup>e</sup>, et multipliée par 50 sa fabrication d'oléum, qui passait de 6000 tonnes à 312000 par an. Elle a multiplié par 20 la puissance de ses appareils de concentration.

De toutes façons, l'énorme capacité de production des usines montées pendant la guerre aura eu une répercussion heureuse sur l'agriculture et la fourniture en superphosphates, qui était pour la France de 1700000 tonnes avant guerre, pourra facilement être poussée à 2500000, utilisant 1200000 tonnes d'acide des chambres, sans gêner en particulier la fabrication des matières colorantes en plein développement et qui est plutôt tributaire des usines à oléum.

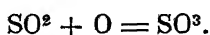
*Principe de la fabrication.* — On peut se proposer de fabriquer l'acide sulfurique à partir des produits naturels, soit sous forme de sulfate, immédiatement marchand, soit sous forme d'acide libre, qui est la forme commerciale la plus fréquente.

Le premier cas se présente dans l'industrie de l'ammoniaque que l'on cherche à fixer économiquement à l'état de sel transportable ; on part d'un sulfate naturel, le gypse par exemple, et on lui fait subir la double décomposition avec le carbonate d'ammonium, comme le pratique la Badische à Oppau.



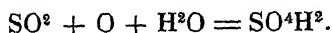
Dans le second cas, on prépare d'abord de l'anhydride sulfureux dilué, soit par décomposition d'un sulfate naturel à une température à laquelle l'anhydride sulfurique est dissocié, soit par combustion du soufre, soit par grillage des pyrites. De toutes façons, l'anhydride sulfureux, dilué d'un excès d'air, est réoxydé par catalyse suivant l'une des méthodes suivantes :

1° On opère en présence d'un catalyseur métallique ou minéral solide, en absence d'eau. Il se forme de l'anhydride sulfurique qu'on absorbe par l'acide sulfurique.

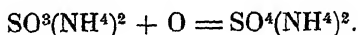


Cette méthode peut donner à volonté l'acide sulfurique ordinaire ou l'oléum.

2° On opère en présence d'un catalyseur gazeux constitué par des vapeurs nitreuses, mais cette fois en milieu humide. Il se forme finalement de l'acide sulfurique à 52° B°, suivant l'équation globale :



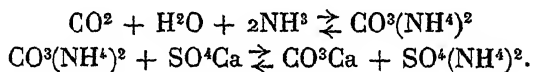
3° Dans le même ordre d'idées, on peut signaler l'oxydation du sulfite d'ammonium en sulfate, catalysée par la présence de sels de calcium, et qui est susceptible d'applications industrielles :



## I. — UTILISATION DIRECTE DES SULFATES NATURELS

L'usine d'Oppau a monté un atelier où l'on fabrique par jour 400 tonnes de sulfate d'ammoniaque à partir de l'ammoniac synthétique et du gypse, en utilisant l'anhydride carbonique détendu des eaux de lavage des gaz bruts.

Arrêtons-nous un instant sur les deux réactions principales qui aboutissent au sulfate :



Torres et Weiser <sup>(1)</sup> étudiant à différentes températures l'équilibre du système  $\text{CO}^2$ ,  $\text{NH}^3$ ,  $\text{H}^2\text{O}$  ont montré qu'aux températures élevées et aux fortes concentrations, le carbonate d'ammonium subissait une déshydratation aboutissant au carbamate, d'abord combiné au bicarbonate d'ammonium sous forme du corps  $\text{CO}^3\text{HNNH}^4$ ,  $\text{CONH}^2(\text{ONH}^4)$ , puis libre quand la teneur du liquide en ammoniac allait en croissant.

Les courbes représentant à diverses températures la composition des liquides saturés en ammoniac et anhydride carbonique sont groupées dans la figure 162. A chaque branche de courbe correspond un sel différent en équilibre avec la solution, savoir :

1° Le bicarbonate  $\text{CO}^3\text{HNNH}^4$  sur les branches OA (0°), OA' (20°), OA'' (40°), OA''' (60°).

2° Le sesquicarbonate  $2\text{CO}^3\text{HNNH}^4$ ,  $\text{CO}^3(\text{NH}^4)^2$ ,  $\text{H}^2\text{O}$  sur les courbes AB (0°), A'B' (20°) qui disparaît au-dessus de 33° (point I) de la figure 163).

3° Le carbonate neutre  $\text{CO}^3(\text{NH}^4)^2$  sur les courbes BC (0°), B'C' (20°) qui disparaît au-dessus de 35° (point J) de la figure 163).

4° Le carbamate d'ammonium sur les branches CD (0°), C'D' (20°), C''D'' (40°), C'''D''' (60°) qui apparaît si la teneur élevée en ammoniac réduit la proportion d'eau.

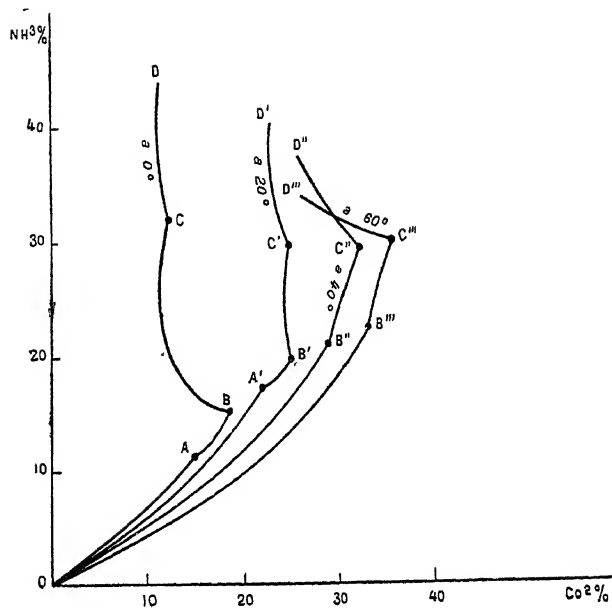


Fig. 162.

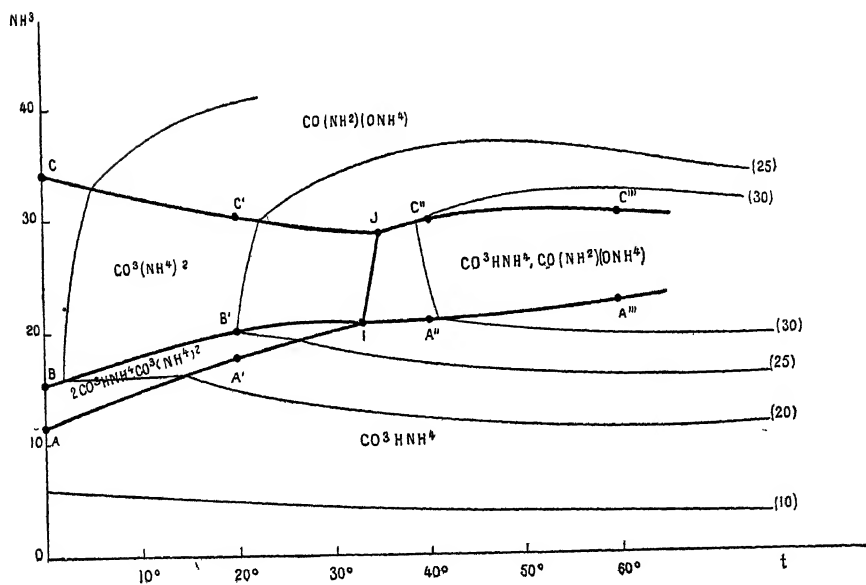


Fig. 163.

5° La combinaison  $\text{CO}^3\text{H}\text{NH}^4$ ,  $\text{CO}(\text{NH}^2)(\text{ONH}^4)$  déjà signalée, qui apparaît au-dessus de 33° (point I) sur les courbes A''C'' (40°), A'''C''' (60°) à la place du carbonate neutre.

Dans la figure 163 nous avons représenté les domaines d'existence de ces différents sels en fonction de la température et de la teneur en gaz ammoniac ; les lignes de niveau de la surface correspondante donnent les teneurs en anhydride carbonique des solutions saturées ; la ligne en traits mixtes le lieu des points pour lesquels les proportions, d'ammoniac et de gaz carbonique sont dans le rapport correspondant au sel neutre dissous :

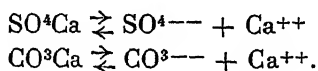
$$\frac{\text{CO}^2}{2\text{NH}^3} = 1,294 \quad \text{ou} \quad \frac{2\text{NH}^3}{\text{CO}^2} = 0,773$$

Quand on veut travailler avec les proportions stœchiométriques exactes, il ne faut donc pas dépasser 37°, sous peine de former du carbamate ; et même on devra rester un peu en dessous de cette concentration pour ne pas avoir une liqueur de sulfate sursaturée.

La réaction entre le carbonate d'ammonium et le sulfate de calcium a été étudiée par Neumann<sup>(2)</sup>, on peut en présenter comme suit les différentes caractéristiques :

Soient  $s_1$  et  $s_2$  les solubilités en molécules-grammes pour 100 centimètres cubes du sulfate de calcium hydraté  $\text{SO}^4\text{Ca}$ ,  $2\text{H}^2\text{O}$  et du carbonate de calcium,  $\alpha$  et  $\beta$  les coefficients d'ionisation. A cause de la faible solubilité du carbonate,  $\beta$  est extrêmement voisin de 1.

Ceci posé, entre les molécules ionisés et les ions, on doit observer les équilibres.



Mais comme on opère en présence d'un excès de sulfate et de carbonate non dissous la concentration des molécules non ionisées reste constante, et on a .

$$\begin{aligned}C_{\text{SO}^4} \times C_{\text{Ca}} &= K_1 \\ C_{\text{CO}^3} \times C_{\text{Ca}} &= K_2\end{aligned}$$

d'où, à l'équilibre :

$$\frac{C_{\text{SO}^4}}{C_{\text{CO}^3}} = \frac{K_1}{K_2} = C^{\text{te}}.$$

Soit K la valeur de ce rapport constant ; on peut l'exprimer facilement en fonction des solubilités, si on convient de rapporter les concentrations des ions à 100 centimètres cubes d'eau,

Le carbonate et le sulfate donnant respectivement un nombre égal d'ions positifs et négatifs, on a :

$$\begin{array}{ll} C_{SO_4} = s_1 \alpha & C_{Ca} = s_1 \alpha \\ C_{CO_3} = s_2 \beta & C_{Ca} = s_2 \beta \end{array}$$

avec la condition suffisamment approchée :  $\beta = 1$ . On a donc :

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{s_1^2 \alpha^2}{s_2^2}.$$

Or à 18°, 100 centimètres cubes d'eau dissolvent 2 gr. 016 de sulfate et 0 gr. 0128 de carbonate, on a donc :

$$s_1 = \frac{2,016}{136} \quad s_2 = \frac{0,0128}{100}$$

d'où finalement :

$$K_{18^\circ} = 4820.$$

Si l'on part, pour obtenir le sulfate d'ammonium, d'une solution dont la normalité en carbonate neutre d'ammonium soit

$$a = C_{CO_3(NH_4)_2}$$

on obtient au cours de la réaction un liquide où presque tous les ions  $SO_4$  et  $CO_3$  peuvent être considérés comme appartenant à des sels d'ammonium à cause de la solubilité négligeable du carbonate de calcium et de la faible solubilité du sulfate de calcium ; on a donc sensiblement :

$$C_{SO_4} + C_{CO_3} = a$$

ou, en posant :

$$\begin{array}{l} C_{SO_4} = x \quad \text{et} \quad C_{CO_3} = y \\ x + y = a. \end{array}$$

Or le rendement de transformation du carbonate initial en sulfate est égal à :

$$\rho = \frac{x}{a}$$

et comme on a vu que  $x = ky$  quand il y a équilibre, on a :

$$\rho = \frac{K}{1 + K}.$$

La grandeur du coefficient  $K$ , d'ailleurs peu variable avec la température doit assurer un rendement très voisin de l'unité. Si l'on veut, près de 100 o/o du carbonate d'ammonium doivent passer à l'état de sulfate,

Effectivement, MM. Matignon et Fréjacques <sup>(3)</sup> ont observé entre 9° et 19° des coefficients de transformations toujours supérieur à 96,4 o/o avec des solutions initiales très variées, dont le titre en carbonate neutre allait de 1,51 N à 5,3 N. Il suffit, pour y atteindre, de pulvériser finement le gypse.

Neumann a obtenu des résultats un peu moins bons, mais il opérait un peu vite et était sans doute victime d'une particularité que M. Matignon signale sans l'expliquer ; elle consiste dans un ralentissement momentané de la réaction au moment où la moitié du carbonate est transformée en sulfate ; les rendements de Neumann passent d'ailleurs par un maximum vers 38°, température du maximum de solubilité du

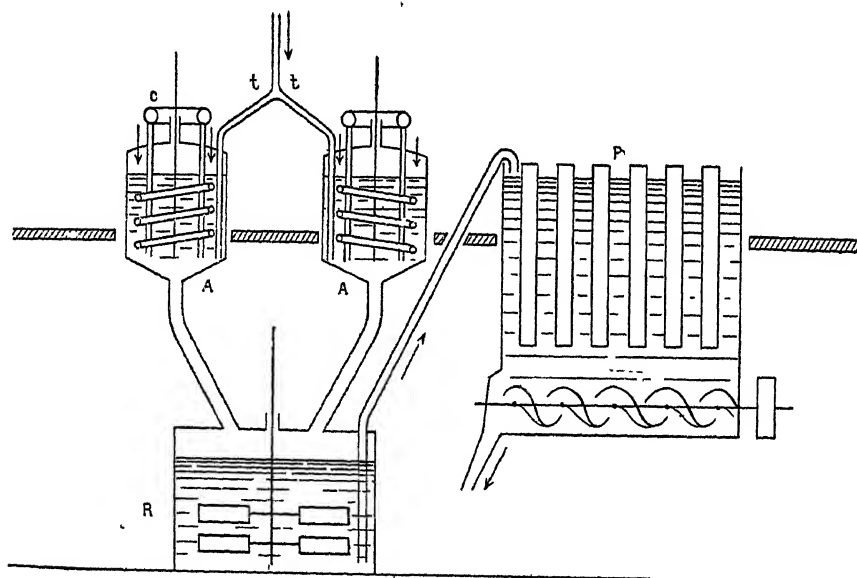


Fig. 164

gypse, et à laquelle la solution, plus concentrée, doit réagir plus vite.

Pour la réalisation industrielle du procédé, le gypse est d'abord très finement pulvérisé dans des broyeurs à boulets puis sous des meules, et l'on en fait une bouillie que l'on refoule dans des cylindres à agitateurs, de 2 m. 50 de haut et 3 mètres de diamètre ; des voyants permettent de suivre l'opération (fig. 164).

Le gaz ammoniac arrive par un tube plongeur latéral *t*, le gaz carbonique par 6 tubes verticaux reliés à une couronne *C*, et l'on refroidit par circulation d'eau dans un serpentin, de façon à maintenir la tem-

pérature aux environs de  $40$  à  $50^{\circ}$ , malgré le caractère exothermique des réactions du gaz carbonique sur l'ammoniaque et du carbonate d'ammonium formé sur le gypse.

Après 3 ou 4 heures d'un contact assuré par une agitation continue, le contenu de deux cylindres est vidé dans un finisseur, autre cylindre à agitateur vertical, de 5 mètres de haut et 5 mètres de diamètre munis d'un serpentin de réchauffage, où la réaction se termine en

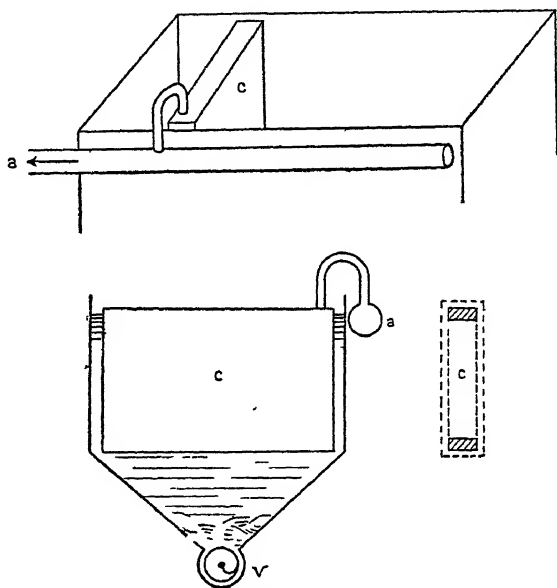


Fig. 165.

6 ou 8 heures. Il y a dans l'atelier six couples d'appareils ébaucheurs et six cylindres finisseurs.

La bouillie de carbonate de chaux et de sulfate d'ammoniaque en solution est alors refoulée en deux fois dans des réservoirs de 6 m. 5 de long et de 2 m. 75 de large, munis au fond d'une rigole large et profonde occupée par une vis d'Archimède V et reliée aux parois verticales par des plans inclinés (fig. 165).

On y suspend jusqu'à mi-hauteur 28 cadres de bois C, de 2 mètres  $\times$  2 m. 30  $\times$  0 m. 08, portant de chaque côté une tôle perforée recouverte de toile.

Ces deux toiles sont en relation à travers les trous des tôles, avec une conduite d'aspiration  $a$  par laquelle on soutire le liquide clair. Il y a dix de ces cuves dans l'atelier. La boue adhérente est décollée

par un jet d'eau, réunie au dépôt du fond de la cuve et le tout est envoyé par le jeu de la vis d'Archimède dans des filtres presses.

L'ensemble des liquides est alors évaporé dans des doubles effets pour cristallisation. Comme on doit chercher à avoir une solution finale presque saturée aux environs de 30 o/o, on peut admettre que la charge d'un autoclave est d'environ 12 tonnes de gypse et de 16 tonnes d'eau.

Il est inutile d'insister pour montrer l'intérêt considérable qui peut s'attacher à ce mode de fixation de l'ammoniaqué, qui fournit le sulfate sans dépense d'acide sulfurique manufacturé, et en partant d'une matière première infiniment moins coûteuse. La seule dépense consiste dans l'évaporation de la solution presque saturée et d'ailleurs riche en sel.

Ce procédé ne peut être détrôné que par la fabrication simultanée du chlorure d'ammonium et du bicarbonate de sodium, suivant le cycle Solvay. Elle substitue en effet au carbonate de calcium, résidu d'opération, un sel de sodium dont le débouché est considérable.

## UTILISATION DES BISULFATES INDUSTRIELS

A cette question de l'utilisation directe des sulfates naturels est liée la récupération de l'acide sulfurique des bisulfates qui résultent de la fabrication de l'acide nitrique, au moins quand on a voulu faire l'acide nitrique concentré. Bien que mal mise au point encore, et applicable surtout sur une petite échelle, nous dirons quelques mots de cette fabrication qui se prête à des remarques physico-chimiques intéressantes.

On a proposé d'extraire l'acide sulfurique des bisulfates soit par décomposition pyrogénée, soit par hydrolyse. Dans ce dernier cas, plus facilement réalisable, le technicien doit s'inspirer des conditions d'équilibre du système ternaire plus général : acide sulfurique, sulfate de sodium, eau, que nous avons étudiés avec M. Ero <sup>(4)</sup> et que nous représenterons à l'aide des coordonnées trilineaires habituelles (fig. 166 et 167).

Ce système donne lieu à la formation des sels stables suivants :

$\text{SO}^*\text{Na}^2$  —  $\text{SO}^*\text{Na}^2$ , 10  $\text{H}^2\text{O}$  (point D) —  $\text{SO}^*\text{HNa SO}^*\text{Na}^2$  (point I)  
 $\text{SO}^*\text{NaH}$  (point B) —  $\text{SO}^*\text{NaH}$ ,  $\text{H}^2\text{O}$  (point H) —  $\text{SO}^*\text{NaH}$ ,  $\text{SO}^*\text{H}^2$   
 (point B') —  $\text{SO}^*\text{NaH}$ ,  $\text{SO}^*\text{H}^2$ , 1,5  $\text{H}^2\text{O}$  (point H').

dont les domaines d'existence sont tracés sur la figure 166, tandis que les isothermes sont représentés de 25° en 25° sur la figure 167.

Remarquons d'abord que le point T (fig. 166) représentant l'équilibre simultané d'un liquide, du sulfate neutre anhydre, du sulfate neutre décahydraté et du sulfate intermédiaire  $\text{SO}^4\text{NaH}$ ,  $\text{SO}^4\text{Na}^2$ , se trouve situé au-dessus de la droite « eau bisulfate » dont les points représentent toutes les solutions possibles de ce dernier sel. Une solution de bisulfate pur ne donne donc par refroidissement que le sulfate intermédiaire et jamais de sulfate neutre pur.

De même, pour faire cristalliser du bisulfate il est indispensable d'ajouter une quantité notable d'acide à la solution. Comme le montrent nos diagrammes, dès que le dissolvant titrera au moins 45 o/o

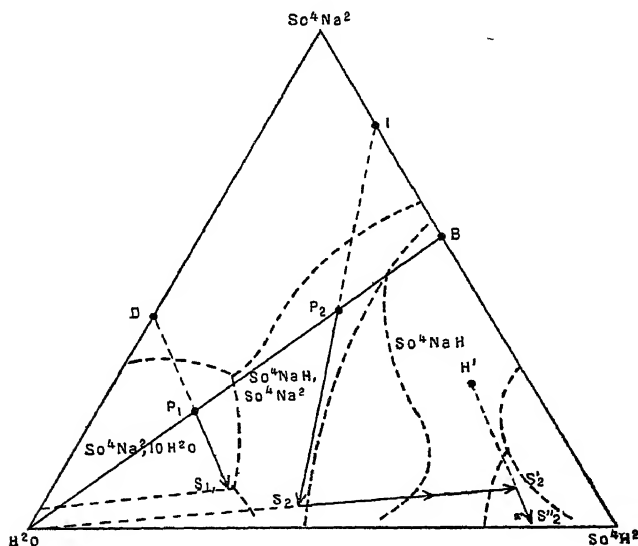


Fig. 166.

en  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , on obtiendra à la température ordinaire le bisulfate hydraté ; il faudra atteindre 65 o/o pour avoir le bisulfate anhydre.

Nous ajouterons encore qu'il est impossible d'après nos graphiques de faire cristalliser le sel intermédiaire par dissolution dans l'eau ; la droite des points figuratifs de ses solutions aqueuses est toute entière extérieure au domaine de ce sel ; la cristallisation doit donc donner forcément du sulfate neutre.

Ces remarques permettent de comprendre pourquoi les eaux de ruissellement des champs d'épandage de bisulfate laissent déposer du sulfate neutre, formé directement en deux temps, et dont la cristallisation est encore facilitée par la neutralisation du liquide acide aux dépens du terrain calcaire.

Nous sommes également à même de faire la critique des brevets qui prétendent obtenir de l'acide sulfurique en utilisant l'hydrolyse du bisulfate de sodium. Les graphiques précédents montrent qu'il peut y avoir deux façons de conduire l'opération . ou bien récupérer toute l'acidité du bisulfate en faisant déposer le sulfate décahydraté de solutions relativement peu concentrées, à l'aide d'un refroidissement énergique, ou bien consentir à perdre une partie de cette acidité en partant de solutions concentrées, laissant déposer le sel intermédiaire entre le bisulfate et le sulfate neutre sans qu'il soit besoin de recourir à un refroidissement onéreux.

Dans le premier cas, une marche possible de l'opération est la suivante : dissoudre le bisulfate à la température ordinaire jusqu'à une

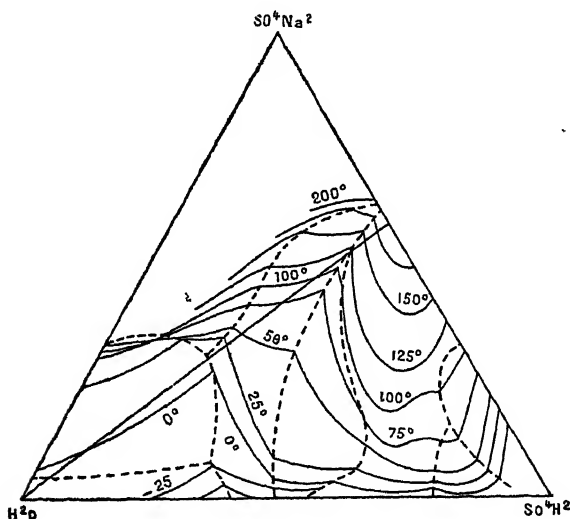


Fig. 167.

concentration de 40 ou 45 o/o (fig. 168, point  $P_2$ ) ; refroidir ensuite vers  $-20^\circ$  (point  $P_1$ ) en amorçant au besoin avec le décahydrate. Le liquide initial se sépare en deux phases : l'une solide, représentée par le point D, l'autre, liquide, représentée par le point  $S_1$ , auquel correspond une teneur de 10 o/o environ de  $SO_4Na_2$  encore dissous, et 30 o/o au plus d'acide sulfurique. Ce procédé ne présente pas d'intérêt pratique.

Dans le second cas, on sera amené à préparer une solution concentrée  $P_2$ , telle que la droite  $IP_2$  passant par son point figuratif soit juste tangente à la limite du bisulfate hydraté ; cette solution est à 75 o/o

environ de bisulfate, et peut être faite à  $100^{\circ}$ . Par refroidissement jusqu'à la température ordinaire, elle se partagera en une phase solide I, et en la phase liquide  $S_2$  contenant 7,5 o/o environ du sulfate anhydre et 50 o/o d'acide sulfurique. On ne peut espérer dépasser cette concentration, autrement que par évaporation.

De l'eau faiblement acide s'élimine alors. la majeure partie du

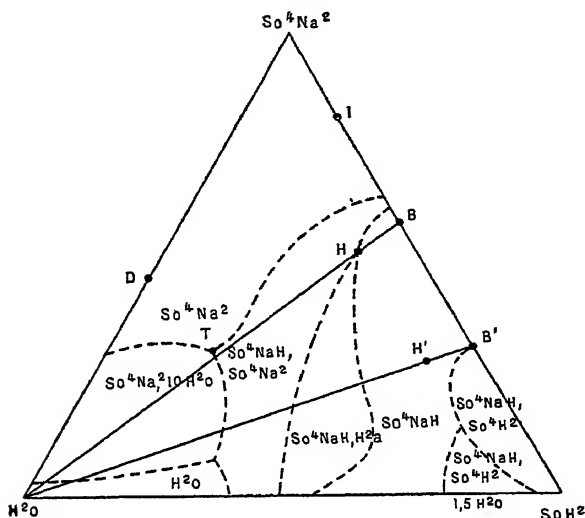


Fig. 168

sulfate dissous se précipite et le point figuratif du liquide décrit jusqu'à la température ordinaire le chemin  $S_2 S'_2 S''_2$ .

Le bilan des deux opérations peut être également fait à l'aide du graphique précédent

*1<sup>re</sup> marche.* — Une tonne de bisulfate donne 2 t 35 environ de solution ; après cristallisation, on obtient du sel décahydraté et du liquide dans le rapport pondéral  $P_1S_1/P_1D$ , soit 0,72 environ. On récupère donc 1 t. 35 d'acide à 30 o/o, contenant la totalité de l'acidité initiale, soit 0 t. 4 de  $SO^4H^2$ .

*2<sup>e</sup> marche.* — Une tonne de bisulfate donne ici 1 t. 33 de solution chaude, le rapport des poids de sel déposé à froid et le liquide séparé est égal à  $P_2S_2/P_2I$  soit 1 sensiblement. Il en résulte l'obtention de 0 t. 66 environ d'acide à 50 o/o ou 0 t. 33 d'acidité récupérée ; le rendement est encore cependant de 80 o/o.

PASCAL

Si l'on utilise la chaleur emportée par le bisulfate au moment de la coulée pour faire rapidement et facilement la solution initiale, le second procédé se présente comme plus économique que le premier, et susceptible de fournir un acide faible mais utilisable. Le liquide permet même un décapage plus rapide que la solution de bisulfate équivalente parce que son ionisation n'est pas diminuée par la présence d'une quantité importante de sulfate de sodium. Malheureusement dans la pratique, cette marche est souvent troublée par la cristallisation intempestive du bisulfate hydraté métastable, qui abaisse à la fois le titre du liquide et le rendement de l'opération. L'évaporation finale ne peut être pratiquée à cause des pertes en acide qui se produisent par inclusion dans le sel précipité, et des inconvénients mêmes qui résultent de cette précipitation.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (<sup>1</sup>) TORRES et WEISER. — *Zeitschrift für Elektrochemie*, t. XXVII, p. 177 (1921).  
(<sup>2</sup>) NEUMANN — *Zeit für angew. Chemie*, t. XXXIV, p. 441, 445, 457.  
(<sup>3</sup>) MATIGNON et FRÉJACQUES. — *Comptes Rendus*, t. CLXXV, p. 33 (1922).  
(<sup>4</sup>) PASCAL et ERO — *Bull. Soc. Chim.* (4) t. XXV, p. 35 (1919)
-

## PRÉPARATION DE L'ACIDE SULFURIQUE PAR L'INTERMÉDIAIRE DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX

L'emploi de l'acide sulfureux comme intermédiaire dans la fabrication de l'acide sulfurique constitue le procédé de beaucoup le plus important à l'heure actuelle ; on peut même dire, qu'à part la fabrication directe du sulfate d'ammonium, localisée à l'Allemagne, et d'ailleurs à écoulement limité, c'est encore et peut être pour longtemps le seul procédé pratique.

L'opération se fait, comme on sait, en deux temps

1° *Fabrication du gaz sulfureux*, réalisée soit par la décomposition des sulfates naturels, soit par combustion du soufre ou de l'hydrogène sulfuré, soit enfin et surtout par grillage des pyrites.

2° *Oxydation catalytique de l'anhydride sulfureux*, aboutissant, soit à l'acide sulfurique, soit à l'oléum.

Nous étudierons successivement ces deux phases de la fabrication.

### 1° PRÉPARATION DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX

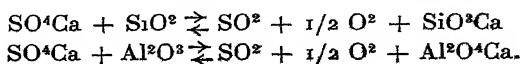
Pendant la guerre, l'Allemagne a cherché à suppléer à sa pauvreté relative en pyrites en fabriquant le gaz sulfureux par décomposition des sulfates naturels, du gypse en particulier, sous l'action de la silice à haute température.

L'anhydride sulfurique libéré à la température de la réaction :



est dissocié en anhydride sulfureux et en oxygène et laisse par suite les éléments nécessaires à la synthèse de l'acide sulfurique.

Mlle Marchal (1) a montré que la silice et l'alumine réagissaient sur le sulfate de calcium en donnant lieu à l'une des réactions réversibles



Le système étant chaque fois monovariant (au moins dans le vide, ou à température assez élevée pour que la fraction de  $\text{SO}^3$  pouvant résulter de l'action de l'air soit négligeable) il a une tension d'équilibre à chaque température, qui prend les valeurs suivantes, en millimètres de mercure :

Températures	Action de $\text{SiO}^2$	Action de $\text{Al}^2\text{O}^3$
1 000°	20	9
1 100°	94	25
1 200°	301	68
1 250°	575	133
1 280°	817	208

la pression propre de  $\text{SO}^2$  comptant pour les deux tiers.

La réaction avec la silice commence vers 870°, celle avec l'alumine ne paraît débiter que vers 940-950° ; sa vitesse croît très rapidement avec la température et vers 1 230° la réaction, quand le contact est bon, est presque instantanée

L'usine Baeyer en particulier, a monté à Leverkusen une unité, dans lequel on passe des briquettes d'anhydrite (sulfate de calcium anhydre), d'alumine et de sable, contenant en plus 2 o/o environ de charbon. Le dosage des constituants est calculé de façon que le produit de la cuisson soit un ciment utilisable.

L'appareil de chauffe est un four tournant, précisément analogue à un four à ciment, chauffé au charbon pulvérisé ; la charge y séjourne trois heures, puis tombe dans un four de plus petites dimensions, qui sert de refroidisseur, et dans lequel passe l'air destiné à alimenter les flammes du four précédent.

On arriverait de cette façon à préparer un gaz à 6 o/o de  $\text{SO}^2$ , mélangé forcément d'acide carbonique, mais sans inconvénient pour le catalyseur d'oxydation. On a reproché au procédé de déliter les briquettes mais cet inconvénient, n'est vraiment sensible que lorsqu'on substitue le gypse, sulfate hydraté, à l'anhydrite ; il se forme alors beaucoup de poussières. Le procédé paraît au point et il peut devenir intéressant quand on dispose de gisements importants d'anhydrite naturelle ; seul le réglage paraît délicat.

## GRILLAGE DES PYRITES

Il faut distinguer entre les pyrites de fer riches en soufre, et les autres minerais sulfurés plus pauvres, comme la blende, par exemple, non spontanément combustibles en général.

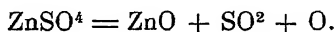
La pyrite de fer  $\text{FeS}^2$  contient théoriquement 53 o/o de soufre et en pratique son titre varie encore entre 43 et 49 o/o. Il s'y trouve souvent un peu de cuivre (parfois extrait à la mine même par lavage acide et oxydant) et de l'arsenic surtout quand elle provient d'Espagne. Voici quelques analyses moyennes :

	<u>S</u>	<u>Fe</u>	<u>Cu</u>	<u>As</u>	<u>Zn</u>	<u>SiO<sup>2</sup></u>
Portugal . . .	49,07	44,28	3,25	0,38	»	2,59
Espagne . . .	48,50	40,92	4,21	0,33	0,22	3,46
France . . .	46,60	39,70	0,00	»	»	13,50
Allemagne . .	45,60	38,52	»	0,95	6,00	8,19
Belgique . . .	42,80	36,70	»	0,20	0,40	12,47
Angleterre . .	34,34	32,20	0,90	0,91	1,32	30,03

L'avantage de la pyrite de fer est que, le mélange une fois allumé en un point, la chaleur dégagée par l'oxydation du soufre et du fer est assez grande, et la stabilité du sulfate ferrique qui peut se former est assez faible, pour que la combustion s'entretienne d'elle-même comme pour un véritable combustible ; elle aboutit à la transformation presque intégrale du soufre en anhydride sulfureux.

Il est loin d'en être de même avec les autres sulfures, même exempts de gangue

Ainsi, la blende  $\text{ZnS}$  contient théoriquement 33 o/o de soufre, et en pratique rarement plus de 20 o/o, la chaleur qu'elle dégage en brûlant est à peine suffisante pour entretenir la combustion, au moins avec libération totale du soufre à l'état de  $\text{SO}^2$ . Le premier terme de l'oxydation du sulfure de zinc est en effet le sulfate, qui, au lieu de se décomposer facilement vers 600° comme le sulfate de fer, exige une température de 900 à 1000° pour se convertir en oxyde avec dégagement de  $\text{SO}^2$



C'est donc seulement à cette température que tout le soufre de la blende sera utilisé et l'on conçoit qu'on doive en général chauffer les fours de grillage où l'on passe des minerais de zinc.

Avec les sulfures de plomb et de cuivre : galène et chalcopryite, le mal est encore plus grand, et une partie seulement du soufre est récupérable en pratique. Dans ce cas, en effet, on est beaucoup plus lié par les obligations de la métallurgie des métaux correspondants qu'on extrait de leurs minerais à l'état de mattes fondues sulfurées. Le grillage de ces minerais se fait d'ailleurs souvent au four à cuve, avec addition de combustible, il est toujours incomplet, exige un grand excès d'air, de telle sorte que la fraction de soufre récupéré est

est à l'état de gaz sulfureux dilué à 2,5 ou 3 o/o, et mélangé d'une quantité au moins égale de gaz carbonique.

En fait, la plus grande partie de ces gaz est en général perdue, et c'est surtout en Amérique, dans les usines à cuivre, que l'on a cherché à en récupérer une partie, en vue de la fabrication de l'acide sulfurique. Nous retrouverons le détail de ces procédés dans le cours de métallurgie.

Pour le moment, nous nous contentons de décrire les fours servant à griller la pyrite de fer ou la blende, ou encore les appareils servant à la combustion du soufre, en distinguant pour la facilité de l'exposé les fours non mécaniques et les fours mécaniques.

### FOURS NON MÉCANIQUES POUR PYRITES DE FER

La pyrite d'Espagne, les pyrites des couches profondes des gisements français actuellement atteintes, sont en général très friable, de sorte que le minerai de soufre arrive presque toujours à l'usine à l'état de fines, qu'on achève au besoin de broyer complètement.

Il existe cependant certains gisements donnant de la pyrite en roche, c'est-à-dire en petits blocs, mélangés d'une assez faible proportion de fin, et qu'on trouve intérêt à brûler telle quelle dans des fours spéciaux.

Nous aurons donc à décrire des fours pour combustion des pyrites en roche et des fours pour grillage des pyrites en poudre.

*Pyrites en roche. Fours à grille.* — Il y a encore en France quelques fours de ce type, par exemple aux usines Saint-Gobain, à Bordeaux, ou aux usines Kuhlmann à l'Estaque près Marseille.

Un lit de barres carrées parallèles pouvant tourner autour de leur axe soutient la pyrite comme un combustible ordinaire dans un foyer. On règle la composition des gaz et la vitesse de l'opération par le tirage, et on évacue les parties grillées par rotation des barreaux.

En général, les barres de la grille ont 0 m. 05 de côté, 1 m. 25 à 1 m. 65 de long; elles sont posées sur deux barres de fer transversales à encoches semi-circulaires qui jouent le rôle de coussinets. L'ensemble a 1,25 à 2 mètres de long dans le sens transversal. La distance des barres étant de 10 cm. d'axe en axe, elles laissent un espace libre de 5 cm. quand leurs surfaces latérales sont verticales, et un jour de  $10 - 5\sqrt{2} = 2,9$  centimètres environ quand elles ont une de leurs diagonales horizontale.

C'est dans cette dernière position qu'elles sont posées pendant la combustion (fig. 169), c'est en tournant les faces latérales verticales-

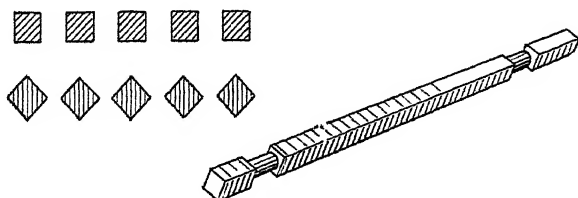


Fig. 169.

ment qu'on fait tomber la pyrite grillée.

Le foyer est placé dans une chambre réfractaire voûtée, raccordée à un carneau C formant chambre à poussière, et qui conduit les gaz à la cheminée de départ S (fig. 170). Il y a généralement deux lignes de

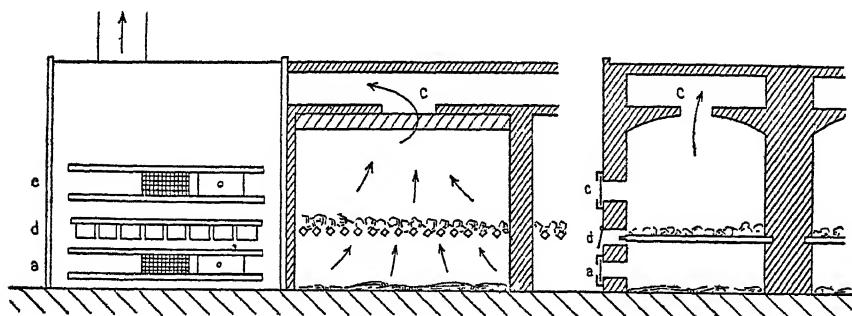


Fig. 170.

fours adossés, couplées sur la même cheminée.

Des portes à glissières *c* permettent le chargement et le piquage de la charge ; un registre *a* règle l'arrivée de l'air sur la grille ; enfin une porte *d* permet la commande des barres à l'aide d'une clef à levier.

On allume le four en y brûlant du charbon, puis on charge avec un peu de pyrite grillée, sur laquelle on dispose la charge. En marche normale la couche de minerais présente une épaisseur de 50 à 60 centimètres suivant la richesse de la roche, et l'on peut brûler de 250 à 1 000 kilogrammes par mètre carré de grille et par 24 heures.

Le procédé exige beaucoup de surveillance et d'habileté de la part de l'ouvrier, qui doit perdre le moins possible de soufre dans les cendres ; il est rare qu'il en laisse moins de 1,5 à 2,5 0/0 soit 3 à 4 0/0 du soufre total mis en jeu. On peut confier une dizaine de grilles à un homme consciencieux.

## FOURS A TABLETTES

La combustion des pyrites en poudre est le cas le plus fréquent actuellement ; c'est même la seule forme qui se prête à l'emploi de fours mécaniques et à l'utilisation ou l'élimination complète du soufre. Aussi ramène-t-on souvent, soit à la mine, soit à l'usine, la totalité du minerai sulfuré à l'état de fines, qui exigent pour brûler, soit des fours à sole, soit des fours à tablettes.

*Four Malétra.* — L'un des fours les plus anciens, et encore des plus employés est le four Malétra, formé de soles superposées sur les-

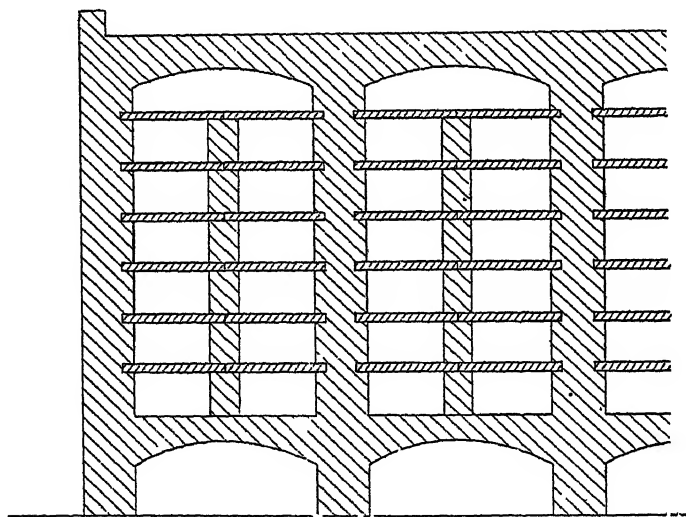


Fig. 171

quelles les charges descendent par intermittence, pendant que circule en sens contraire le courant d'air qui provoque le grillage. Tant que la pyrite contient 38 o/o de soufre au moins, la combustion s'entretient d'elle même sans à-coup. Au-dessous de ce titre il faudrait suppléer à l'absence relative de combustible interne par un chauffage accessoire réalisé à l'aide d'un foyer extérieur, situé en dessous des tablettes.

Comme les tours à roche, les fours Malétra sont souvent adossés par couples, formant dans l'ensemble deux files parallèles. Chaque élé-

ment comporte généralement 5 à 7 soles superposées en dalles réfractaires de 10 centimètres groupées par deux et soutenues au centre (figure 171) Ces soles forment chicane et leur distance va croissant de la base (20 cm.) au sommet (50 cm.)

En général les dimensions horizontales utiles sont de 1 m. 20 en largeur, et 2 m. 50 à 3 mètres en profondeur. Trois étages de portes de travail T (figure 172) permettent à l'ouvrier de faire descendre la charge d'un étage à l'autre, à l'aide d'une raclette de fer.

Pour mettre le four en train, on allume sur la grille un feu de

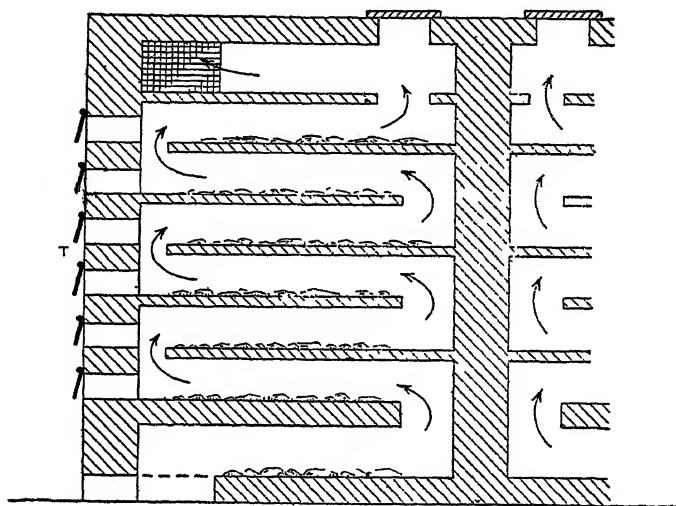


Fig 172.

charbon, qui l'échauffe lentement de façon à porter presque au rouge la partie supérieure au bout de 4 à 5 jours. A ce moment, la première sole est chargée à raison de 25 à 35 kilogrammes au mètre carré, et l'on fait descendre la matière d'un étage à l'autre toutes les quatre heures, en renouvelant chaque fois la couche de pyrite neuve.

Quand le four est en régime permanent et la pyrite assez riche en soufre, on cesse de chauffer au charbon et la combustion se continue d'elle-même. Le tirage est réglé par un registre placé au-dessous de la grille ; au besoin, par l'ouverture partielle des portes de travail, et on arrive ainsi à brûler 150 à 200 kilogrammes de pyrite par mètre carré de sole et par 24 heures, soit 500 à 600 kilogrammes par four. Trois hommes suffisent à assurer la surveillance et le travail de 12 appareils. Eu égard à leur encombrement, le rendement horaire

n'est peut-être pas très élevé et la main-d'œuvre est coûteuse, mais la construction est simple et les gaz entraînent peu de poussières, ce qui a de l'intérêt quand on les emploie à la fabrication de l'acide sulfurique. De plus, avec des pyrites riches, la combustion du soufre est parfaitement réalisée.

C'est ainsi que, d'un étage à l'autre, le taux de soufre varie aux environs des chiffres suivants, dans le cas d'une pyrite de fer.

Charge . . . . .	50 o/o
1 <sup>re</sup> sole . . . . .	32
2 <sup>e</sup> sole . . . . .	17
3 <sup>e</sup> sole . . . . .	7
4 <sup>e</sup> sole . . . . .	3
5 <sup>e</sup> sole . . . . .	2
6 <sup>e</sup> sole . . . . .	0,75

Le soufre emporté étant pour 50 o/o à l'état de sulfate de fer, et correspondant à 1,5 o/o de la totalité mise en jeu.

En Amérique, on a cherché à perfectionner le four Malétra en rendant le rablage mécanique. Les fours Spence, après un moment de grand succès, ont finalement été abandonnés.

## FOURS MÉCANIQUES

Les fours mécaniques destinés au grillage des pyrites ont l'avantage d'économiser la main-d'œuvre, de réaliser une désulfuration souvent plus complète, mais ils exigent l'emploi d'une pyrite pulvérisée ; on les emploie partout de plus en plus et les types en service sont très nombreux.

Tous se ressemblent cependant beaucoup et trouvent seulement leurs différences essentielles dans le mode de rablage de la pyrite sur leurs soles, le mode de refroidissement interne ou la facilité de remplacement rapide de ces organes de rablage. Nous insisterons particulièrement sur les appareils employés en France.

*Four Moritz.* — Le four Moritz se compose de huit étages de soles circulaires, de forme très légèrement conique, dont la pente est dirigée vers la périphérie. L'ensemble est contenu dans une enveloppe cylindrique en tôle, garnie intérieurement d'une couche de briques réfractaires de 22 centimètres. La hauteur totale est de 5 m. 20 et le diamètre intérieur de 4 m. 25. Ce cylindre est porté par six colonnes de fonte de 1 m. 50 de haut (fig. 173).

Chaque sole est supportée par des soles présentant au centre une flèche de 20 centimètres ; leur surface totale est de 104 mètres carrés. Les soles impaires sont percées au centre d'un trou circulaire de 1 m 20 de diamètre ; les tôles paires d'un trou de 35 centimètres seulement, mais leur périphérie portent 22 ouvertures rectangulaires de 15 × 25 centimètres. La descente des charges d'une sole à l'autre ne peut donc se faire qu'en utilisant alternativement les ouvertures centrales et périphériques.

Le centre de l'appareil est occupé par un arbre creux de fonte à double paroi, de 35 centimètres de diamètre extérieur et de 5 m. 30 de haut. Il est muni à la partie inférieure d'une large roue dentée, extérieure au four, qui fait un tour en un peu plus de trois minutes, grâce à une deuxième petite roue dentée portée par un coussinet mobile à contrepoids. Au premier effort trop considérable, risquant de briser les organes intérieurs que nous allons décrire, l'encliquetage déclanche et le mouvement s'arrête automatiquement.

A chaque étage, l'arbre creux porte deux bras de fonte, creux, à palettes verticales inclinées sur l'axe de ces bras, un courant d'air intérieur permet la réfrigération et évite les ruptures par sulfuration du métal.

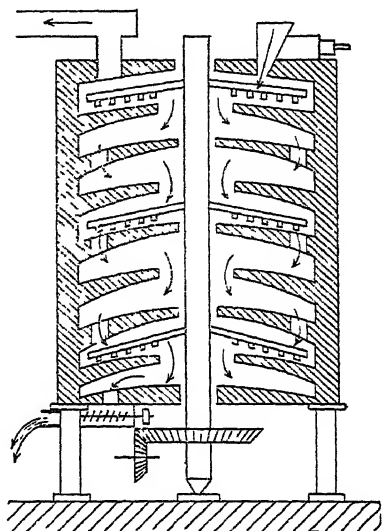


Fig. 173.

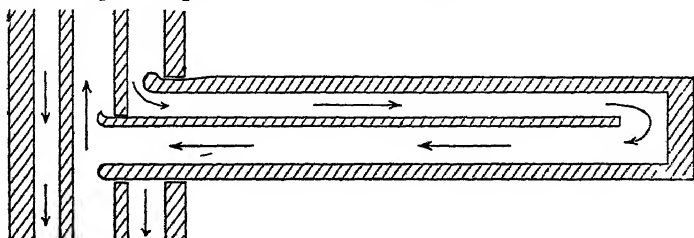


Fig. 174.

L'air est envoyé par un ventilateur (5 chevaux pour 2 fours) dans la partie annulaire de l'arbre mobile ; il parcourt deux fois la longueur totale du bras, grâce à une cloison intérieure (fig. 174) et sort finale-

ment par la partie axiale de l'arbre, pour être utilisé au séchage des pyrites avant combustion.

Les palettes sont inclinées en sens contraire d'une sole à l'autre, de façon à refouler la pyrite soit vers l'ouverture centrale, soit vers les ouvertures périphériques. Quatre ouvertures inférieures laissent entrer l'air, et à chaque étage deux portes de visite généralement fermées permettent le remplacement des bras et le piquage de la pyrite en combustion. On peut ainsi éviter la formation de croûtes qui gênent la rotation des bras, ou même risqueraient d'en provoquer la rupture.

Pour mettre en train, on alimente le four de résidus de grillage pour garnir les espaces nuisibles, puis on allume un feu de bois à la partie inférieure, après en avoir enlevé les bras, pour ne pas disperser le foyer. On fait monter le feu, et quand tout est rouge, on commence à alimenter en pyrite, généralement par le jeu d'un piston mobile dans la caisse de dessiccation du minerai qui est refoulé peu à peu vers la trémie de chargement. Au fur et à mesure qu'on se rapproche du régime normal, on fait tomber le feu de bois.

La pyrite s'allume sur la première sole et entre en pleine incandescence sur la seconde. Avec un produit sec, contenant à peine quelques centièmes d'eau (8 o/o est le maximum possible) et pour une circulation d'air de 17 mètres cubes au kilogramme de soufre brûlé, on peut passer environ 8 tonnes de pyrites de fer en 24 heures, avec le régime thermique et chimique suivant.

	Soufre	Température moyenne
Sole n° 1 . . .	48,5 o/o	560°
» n° 2 . . .	39	600°
» n° 3 . . .	35	600°
» n° 4 . . .	20,5	570°
» n° 5 . . .	3,6	505°
» n° 6 . . .	1,6	340°
» n° 7 . . .	0,65	160°
» n° 8 . . .	0,55	60°

La dessiccation est indispensable si l'on veut éviter que la pyrite ne forme des boules dont le centre ne brûle pas, ou des croûtes qui gênent le mouvement des râbles et en provoquent la rupture. Ce dernier accident est encore à craindre quand on ne surveille pas le refroidissement : les bras de fonte se sulfurent et deviennent cassants. Il est utile, à ce point de vue, d'enlever de temps en temps le dépôt de pyrite qui se forme sur eux. En cas de rupture, le remplacement est d'ailleurs assez rapide, mais il faut arrêter de suite le four pour que les débris du bras rompu ne brisent pas les bras valides, et on a,

tout le temps d'y procéder sans avoir besoin de rallumer le four. C'est seulement quand l'arrêt dure plus de 24 heures, qu'il faut recourir à cette opération ennuyeuse.

Le four Moritz est particulièrement adapté au grillage des pyrites de fer, mais il a eu de nombreux prédécesseurs et de nombreuses répliques spécialisées dans le grillage des autres minerais.

Citons en particulier le four Wedge, caractérisé en particulier par son arbre vertical en acier de grande section (0,80 m de diamètre) qui permet d'y descendre facilement pour les réparations. Il possède 7 soles de grillage de 7 mètres de diamètre et a une hauteur totale de 9 mètres. Les bras tournent à raison de deux tours à la minute et sont cette fois refroidis à l'eau, à raison de 150 litres à la minute. On peut ainsi griller partiellement par 24 heures, 100 tonnes de minerai de cuivre constitué par de la chalcopirite à 35 o/o de soufre. Quand on y traite de la pyrite de fer, en vue d'un grillage complet, la capacité journalière tombe à 16 ou 20 tonnes.

Le four Evans-Kepletko fort employé en Amérique, présente 6 étages de 5 m. 25 de diamètre et d'une hauteur totale de 6 mètres, les bras tournent à une vitesse d'au plus un tour par minute et sont refroidis par l'eau.

Sous une épaisseur de 7 à 10 centimètres on peut y griller partiellement 40 tonnes de minerai de cuivre par 24 heures; parfois avec les minerais pauvres en soufre on installe à hauteur de la troisième sole un brûleur à huile qui enflamme la matière.

*Four Bracq-Laurent.* — Ce four assez original, et encore assez discuté, est préconisé particulièrement pour les usines à acide sulfurique qui exigent des gaz pauvres en poussières.

Il est caractérisé par une sole hélicoïdale unique sur laquelle des bras poussent le minerai en le remuant.

Le modèle capable de brûler 10 tonnes par jour a la forme d'un cylindre de 6 m. 15 de diamètre et 3 m. 50 de haut, posé sur un socle de 1 m. 40. Il est limité par des murs de 0 m. 50 d'épaisseur, en briques réfractaires, doublés d'une enveloppe de tôle, et à son intérieur, d'un diamètre de 5 mètres, il contient la sole hélicoïdale.

Celle-ci forme quatre spires et demie de 70 centimètres de pas, sauf le dernier tour qui est de 80 centimètres, la pente est de 35 centimètres du centre au bord; les voûtes ont 20 centimètres d'épaisseur, de sorte que l'espace vide est d'une épaisseur moyenne de 50 centimètres comptée suivant la verticale (fig. 175). Une trouée de 57 centimètres est ménagée suivant l'axe pour recevoir l'arbre vertical, équilibré par le contrepoids C, et qui fait mouvoir 7 bras tubulaires B en fer, de

12 centimètres de diamètre. Chaque bras porte un couteau C (fig. 176) parallèle à son axe, de 12 centimètres de large, qui laisse un intervalle libre au-dessus de la sole de 9 centimètres à la périphérie et de 15 centimètres au centre. Il est refroidi par circulation d'eau

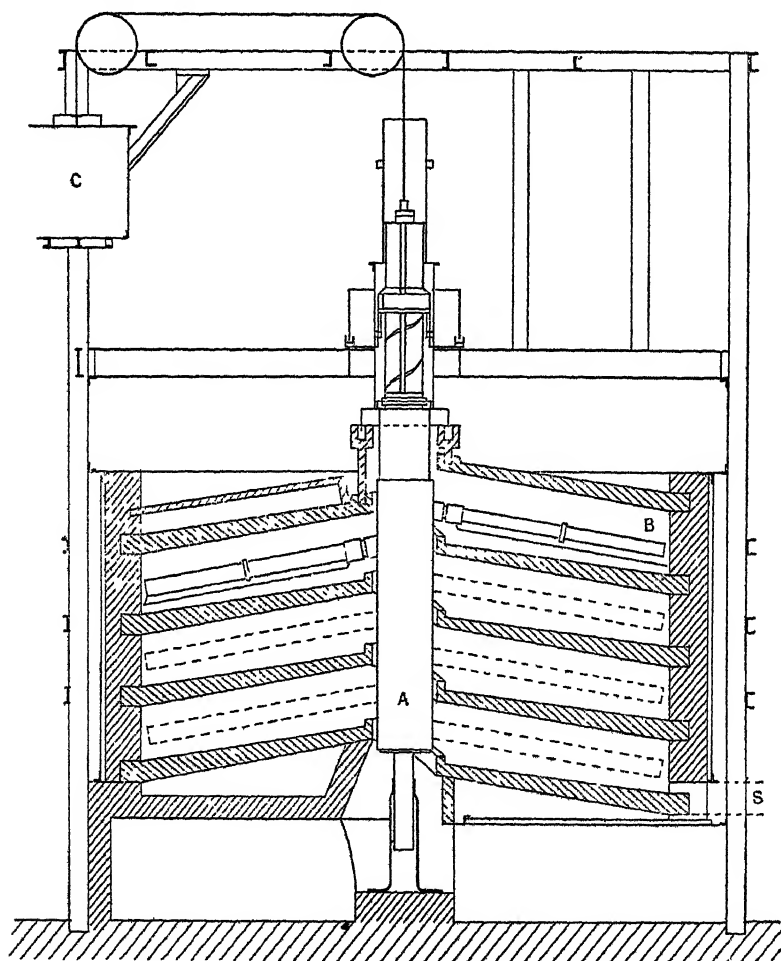


Fig. 175

Le liquide est amené par une conduite axiale à un tube central *t* et il retourne en suivant les parois du bras. En même temps, un courant d'air parcourt l'arbre vertical de bas en haut.

Un mécanisme compliqué communique à l'arbre et aux bras les mouvements suivants :

1° Rotation de  $180^{\circ}$  accompagnée d'une descente égale au demi-pas de la spire, effectuée en une minute.

2° Rotation de  $180^{\circ}$  en sens inverse, accompagnée d'une remontée dans la position initiale, effectuée en cinq minutes. Ces deux premiers mouvements font balayer par l'ensemble des bras la totalité de la sole.

3° Pendant la descente globale, l'arbre est animé d'un mouvement supplémentaire alternatif de relèvement et d'abaissement, de 13 centimètres d'amplitude, qui lui fait retrouver la même hauteur au-dessus de la sole chaque

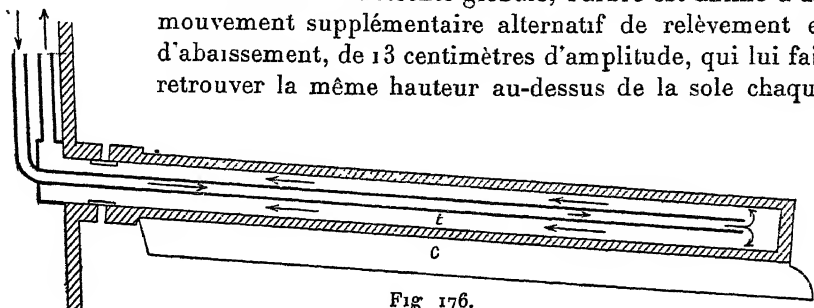


Fig. 176.

fois que son extrémité a tourné de 39 centimètres, l'extrémité du bras décrit donc 20 boucles pendant une descente, et à chaque fois son couteau plonge dans la pyrite et l'entraîne vers le bas.

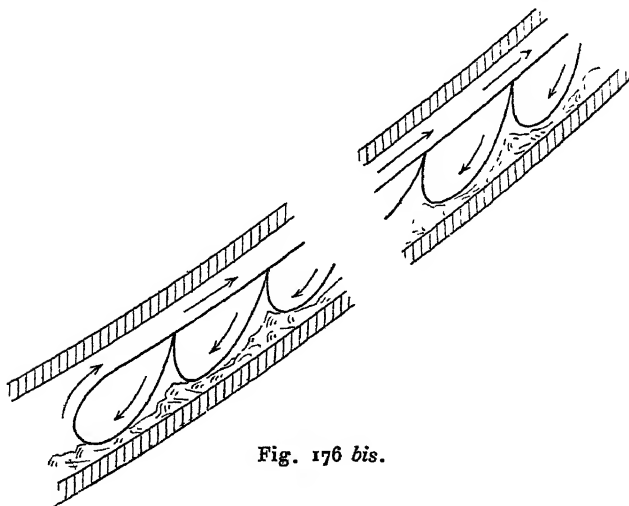


Fig. 176 bis.

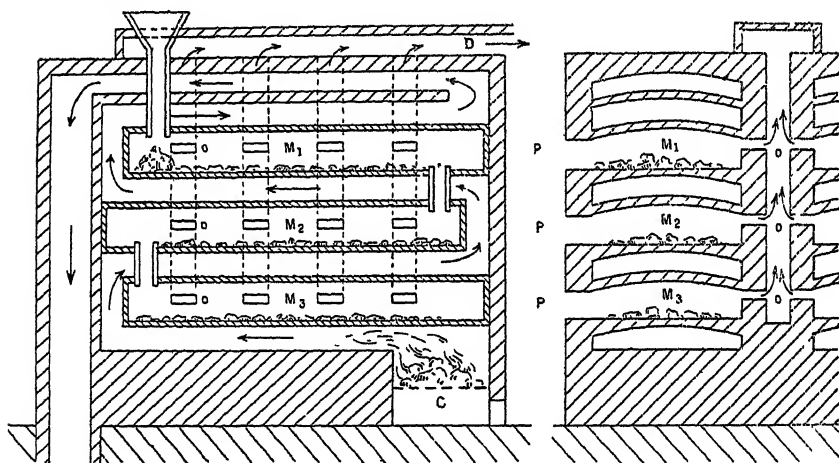
4° Enfin, pendant la remontée, le bras reste relevé au-dessus de la sole ; il cesse donc de toucher la pyrite et ne risque pas de la réentraîner vers le haut du four.

En résumé, un point du bras décrit pendant chaque cycle le chemin représenté par la figure 176 bis, qui comprend au total 20 boucles

élémentaires. Sous l'action de ce pelletage régulier, la pyrite chemine peu à peu vers le bras du four et en sort en S. Grâce à l'absence de chute brutale des matières, ce four donne très peu de poussières, au contraire de la plupart des fours à sole circulaire.

### GRILLAGE DES MINÉRAIS NON SPONTANÉMENT COMBUSTIBLES

Le grillage des minerais insuffisamment riches en soufre, ou dont le métal donne un sulfate difficilement décomposable, exige une dépense de combustible, réalisée généralement en dehors du minerai ; on emploie dans ce but des fours à mouffles.



• Fig. 177.

Ces fours, évitant le mélange des gaz de grillage du minerai et des gaz du foyer annexe, se prêtent particulièrement au traitement des blendes quand on veut utiliser leur soufre dans la fabrication de l'acide sulfurique.

Un des premiers en date a été le four de la Rhénania monté par Hasenclever. L'appareil est constitué essentiellement par trois mouffles très allongés (beaucoup plus que ne l'indique la figure schématique 177),  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$ , chauffés extérieurement par les flammes d'un foyer G, et qui communiquent entre eux par des cheminées verticales. Les charges y circulent, poussées à la main à travers des portes de travail latérales. On couple généralement deux fours de long de leur plus grande dimension.

Généralement ces fours doubles ont 11 m. 50 de long sur 2 m. 80 de large pour l'ensemble, avec une hauteur de 3 m. 50. Les six soles

voûtées qui délimitent les trois mouffles ont 1 m. 20 de large et 8 m. 60 de longueur utile, elles sont distantes de 25 centimètres (valeur peut être trop forte) et sont épaisses de 12 centimètres. Huit portes latérales de  $25 \times 15$  centimètres permettent le travail à chaque étage.

Quatre ouvertures O, percées dans la paroi mitoyenne aux deux fours, établissent par des cheminées la communication de chaque moufle avec le carneau de départ D, les gaz ne circulent donc pas dans tous les étages comme dans le four Malétra.

On arrive en régime permanent aux températures :

1 <sup>er</sup> moufle. . . .	580° en moyenne
2 <sup>e</sup> moufle . . . .	700° »
3 <sup>e</sup> moufle. . . .	900° »

qui assurent la répartition suivante du soufre, pour un minerai de zinc moyen .

	<u>I</u>	<u>II</u>
Charge . . . .	19,2 0/0	26,5 0/0
Fin du 1 <sup>er</sup> moufle. . .	17,6	15,9 à 21,4
Fin du 2 <sup>e</sup> moufle. . .	12,0	9,9 à 12,4
Fin du 3 <sup>e</sup> moufle. . .	2,4	0,75 à 1,06

Le rendement est donc moins bon qu'avec le four Malétra. Dans ces conditions de marche, on arrive à brûler 4 tonnes seulement de blende moyenne par 24 heures dans une unité simple, et on dépense au moins 800 kilogrammes de charbon. On peut réduire un peu cette dernière dépense en échauffant l'air destiné à l'oxydation dans des carneaux ménagés dans les parois du four. Deux hommes arrivent à assurer la manœuvre d'un four.

*Four Delplace.* — C'est en somme un four Malétra, ou plutôt l'ensemble de deux fours Malétra adossés dont on aurait supprimé la cloison mitoyenne et dont la sole inférieure est chauffée par un foyer F' placé au-dessous ; les gaz de la combustion de ce dernier s'échappent par des carneaux creusés dans les parois du four et contribuent à en maintenir la température au point voulu.

Le four a en tout 4 m. 20 de haut au-dessus du foyer, sur 5 m. 50 de long ; il a 7 soles dont la communication est assurée par des interruptions alternativement au centre et aux extrémités (fig. 178) ; les soles occupent 2 mètres de la hauteur. Le four peut brûler 15 tonnes de minerai par 24 heures, avec une dépense de 10 0/0 seulement de charbon, et cette faible dépense, près de trois fois moindre que dans le four Hasenclever, explique le succès du four français.

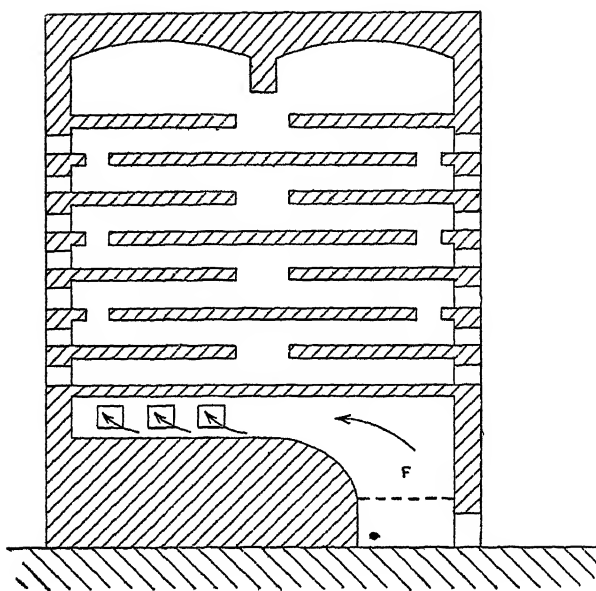


Fig 178.

*Four Spirlet.* — Mais le four le plus intéressant est celui qui a été imaginé par l'ingénieur belge Spirlet, le seul des fours à moufle mécanique qui ait fait ses preuves ; il se développe beaucoup en ce moment (fig. 179).

Il est constitué par quatre voûtes en briques réfractaires, de 4 mètres de diamètre, serties dans un anneau d'acier comme une roue de voiture, et placées au-dessus les unes des autres à une distance de 20 à 25 centimètres. La voûte supérieure est en relation avec le tuyau de sortie des gaz S, la voûte inférieure avec l'ouverture d'évacuation V des pyrites grillées. Toutes deux sont maintenues par des fers d'assemblage fixés sur un bâti métallique extérieur.

Entre ces deux voûtes s'en trouvent trois autres. Celle du milieu porte toute une série d'ouvertures à sa périphérie comme les soles des fours Moritz ; elle est fixée également à la carcasse métallique ; les deux autres dont le pourtour est muni de dents d'engrenage, portent au contraire une ouverture centrale,  $m_1$  ou  $m_2$ , et peuvent tourner sur elles-mêmes grâce à des galets de roulement R reposant sur un rail circulaire fixé au bâti de tout l'appareil. Les parois latérales du four sont formées par des couronnes cylindriques de tôle liées à chaque voûte et descendant jusqu'à la plus voisine, à la périphérie de laquelle

elles s'enfoncent dans une rigole circulaire remplie de sable pour assurer l'étanchéité des portes ménagées dans ces tôles permettent le réglage de l'air nécessaire à la combustion

De la face inférieure de chacune des trois voûtes médianes descendent des briques réfractaires jouant le rôle de râbles et orientées de façon à assurer le cheminement des matières alternativement par les orifices centraux et les orifices périphériques.

L'étage inférieur est seul chauffé par les gaz qui circulent en C, C venant du foyer latéral G placé au-dessous de la plate-forme de tra-

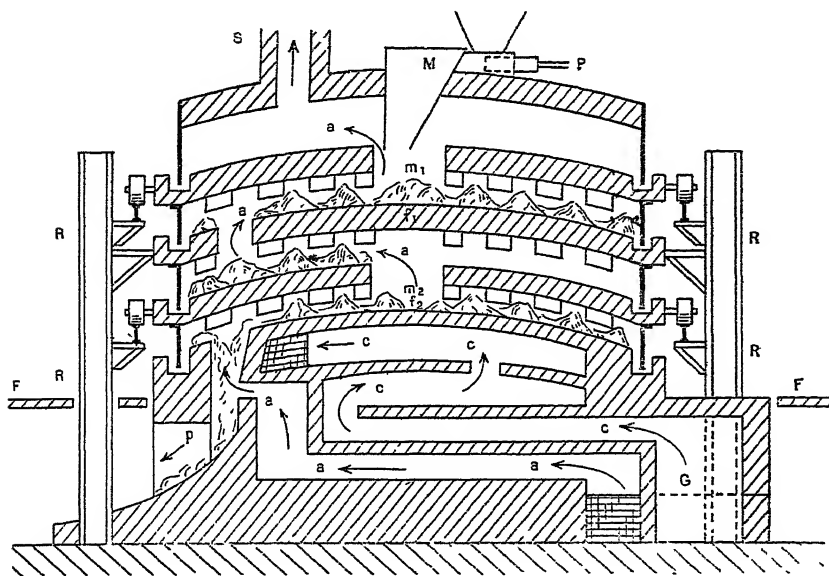


Fig 179

vail F. L'air destiné au grillage est réchauffé d'ailleurs au préalable, par circulation en a, a dans le massif de base, au contact du carneau des gaz c, du foyer G. On peut même souvent ne pas allumer le feu.

Le minerai contenu dans la caisse à trémie M est versé régulièrement dans le four par le jeu d'un poussoir P, il circule sur les soles et sort grillé suivant p. Grâce au bon contact avec l'air chaud, assuré par le surbaissement des soles, on arrive à désulfurer complètement des blendes avec un rendement journalier de 4 à 6 tonnes pour un four de 2 m. 25 de haut au-dessus de la plate-forme (soles et moufle). C'est là un résultat remarquable quand on compare ce rendement à celui d'autres dispositifs beaucoup plus encombrants et dépensiers en main-d'œuvre.

## FOURS POUR LA COMBUSTION DU SOUFRE

La guerre a donné une impulsion remarquable aux installations qui utilisent le soufre à la place des pyrites, tant à cause du bon marché des appareils de combustion que de l'économie de main-d'œuvre. L'Amérique en particulier, avec ses gisements de la Louisiane, était particulièrement bien placée pour s'orienter dans cette voie et, depuis, l'Angleterre y a fait appel, les producteurs siciliens ont trouvé leur avantage à cette nouvelle situation, après avoir signé un accord avec les Américains.

Voici quelques chiffres qui rendront compte de la progression en Amérique.

	Production totale de $\text{SO}^2$	Dont $\text{SO}^2$ au soufre
1914 . . .	3800 000 tonnes	2,6 0/0
1917 . . .	7200 000	32,6
1918 . . .	7450 000	48,0

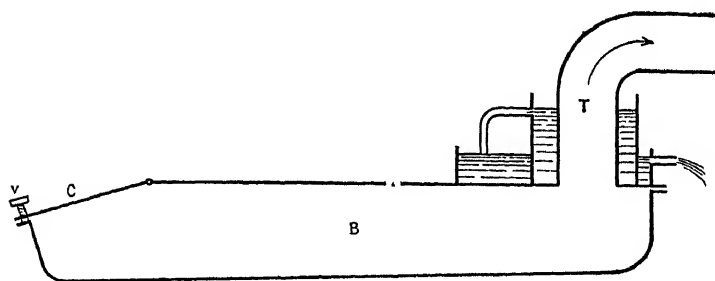


Fig. 180

Comme pour les pyrites, la combustion du soufre peut être réalisée, soit dans des appareils sans organes mobiles, soit dans des appareils mécaniques.

Dans le premier groupe rentrent des appareils fort simples où le soufre brûle en couche mince liquide dans un bac de fonte plat B de 30 centimètres de profondeur (fig. 180). Pour brûler une tonne et demie par jour on donne à ce bac une longueur de 2 m. 70 et une largeur allant de 1 m. 40 à 0 m. 90. Le côté le plus large est muni d'un couvercle C mobile autour d'une charnière, qui ferme l'orifice de chargement et permet de régler l'admission d'air par le jeu d'une vis v. Un tuyau de fonte T, venu de coulée avec le couvercle, et d'un diamètre de 0 m. 25 emporte les gaz de la combustion, il est plongé

dans un bain d'eau courante refroidissant le couvercle par trop-plein, de façon à faire rétrograder le soufre entraîné. Une fois allumé l'appareil marche presque sans surveillance.

Dans le même ordre d'idées on peut citer encore le four Vésuvius fort employé en Amérique. Il est constitué essentiellement par un cylindre de fonte coupé par une série de tablettes horizontales en chicane avec porte à air latérale. Une chaudière chauffée par les gaz coiffe le tout et contient une réserve de soufre fondu. L'appareil destiné à brûler 9 tonnes de soufre par jour à 3 m. 50 de diamètre, 6 m 50 de haut et ses plateaux sont distants de 0 m. 50. On fait couler par intermittence à travers un pointeau une charge de soufre qui s'étale en nappe sur les plateaux et brûle avant d'arriver à la base. La combustion se règle par l'ouverture des portes latérales.

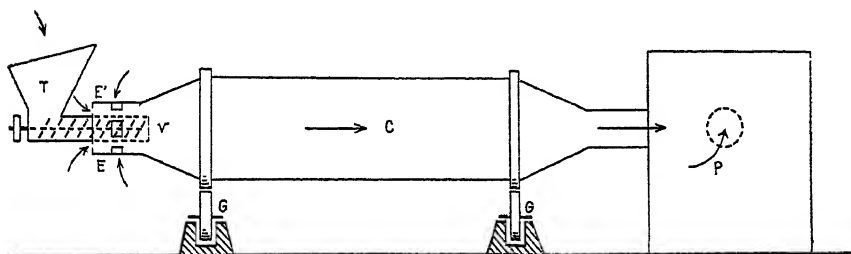


Fig. 180 bis.

Enfin le second groupe d'appareils comporte une pièce mobile ayant pour but d'étaler la couche de soufre fondu en combustion et de renouveler sans cesse le contact avec l'air. On peut dans cette catégorie signaler le four tournant Tromblee et Paul qui, suivant le tonnage, a un diamètre de 0 m. 35 à 0 m. 85 et une longueur de 1 m. 15 à 5 mètres. L'unité la plus employée est celle qui brûle 3 tonnes de soufre par jour ; elle a 2 m. 75 de long sur 0 m. 90 de diamètre.

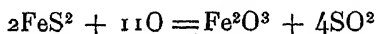
L'appareil est constitué par un cylindre d'acier C garni intérieurement de briques réfractaires et tourne sur deux paires de galets G à la vitesse d'un demi-tour à la minute. Ce cylindre se raccorde à deux troncs de cône de 45° d'ouverture ; le premier reçoit la charge de soufre amenée par une trémie T et une vis d'Archimède V, des ouvertures réglables E, E', permettent de faire varier la composition des gaz ; le deuxième tronc de cône débouche par un court tuyau dans une chambre de condensation P où se condensent les vapeurs de soufre entraîné.

L'autocombustion se maintient quand la composition volumétrique

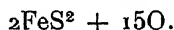
des gaz varie de 4 à 16 o/o de  $\text{SO}^2$  et, avec du soufre pur, il suffit de nettoyer l'appareil tous les mois. Un homme soigneux peut surveiller plusieurs fours, quand l'alimentation des trémies de chargement se fait mécaniquement.

### COMPOSITION DES GAZ DES FOURS

Dans le cas particulier des pyrites de fer ; la combustion du minerai pur exige une quantité d'oxygène donnée par la formule :



mais comme, en réalité, le gaz est destiné à faire de l'anhydride sulfurique, il faut lui laisser l'excès d'oxygène nécessaire, soit au moins :



On voit en passant que le poids minimum d'oxygène nécessaire est juste égal au poids de pyrite pure grillée, c'est-à-dire que le kilogramme de soufre brûlé dans la pyrite dépense au moins 6245 litres d'air mesurés à 0° et sous la pression normale.

La composition théorique des gaz des fours à pyrite, correspondant au minimum de dilution est donc la suivante :

$\text{SO}^2$	11,70
O	5,86
N	82,44

En réalité, il est nécessaire de forcer la teneur en oxygène par afflux d'une plus grande quantité d'air, soit pour réoxyder plus facilement les oxydes d'azote qui jouent le rôle de catalyseurs dans les chambres de plomb, soit pour permettre l'oxydation plus complète de l'anhydride sulfureux dans la fabrication de l'oléum, soit enfin parce qu'il y a peu de fours qui puissent fonctionner régulièrement sans excès d'air, ainsi qu'il arrive d'ailleurs dans la combustion du charbon.

Aussi, trouve-t-on généralement 5 à 8 o/o au plus de gaz sulfureux avec 9 à 11 o/o d'oxygène.

Dans le cas de la blende, le minerai pur exigerait  $2\text{O}^2$  pour  $\text{ZnS}$ , soit un peu plus d'air par kilogramme de soufre brûlé ; la composition des gaz correspondant au minimum de dilution est alors :

$\text{SO}^2$	11,04
O	5,52
N	83,44

Les gaz sont donc moins riches que dans le cas de la pyrite, et il arrive parfois que le taux de gaz sulfureux tombe à 5 o/o, valeur qui est voisine du minimum 4 o/o pour lequel les chambres deviennent trop grandes, pour une production donnée, rendant alors la fabrication peu avantageuse.

Dans toutes les combustions de minerais sulfurés, on observe la transformation d'une partie de l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique, à cause de la catalyse oxydante provoquée par les oxydes métalliques résultant du grillage. Il suffit d'ouvrir un four par temps humide pour voir le gaz former un brouillard dû à des gouttelettes d'acide sulfurique. On ne possède pas de données bien concordantes à ce sujet, et, suivant les auteurs, suivant les essais, la proportion de soufre transformé en  $\text{SO}^3$  est évaluée à 1,5 ou 6 o/o, valeurs extrêmes.

*Impuretés des gaz.* — A côté des poussières de pyrite, surtout abondantes dans les appareils mécaniques à chute, ou avec les pyrites qui décrépitent en brûlant les gaz des fours véhiculent les 9/10 de l'arsenic initial à l'état d'acide arsénieux. Cette impureté se condense au fur et à mesure du refroidissement. A la température ordinaire, les gaz n'en contiennent plus que des traces infimes à l'état de vapeur, car la tension de vapeur de ce corps est alors très faible.

Ainsi on trouve par mètre cube d'air (dans l'hypothèse de la formule moléculaire  $\text{As}^4\text{O}^6$ ).

Température	Tension	Poids entraîné
—	mm	gr.
100°	0,000125	0,003
150°	0,0105	0,25
180°	0,091	2,1
214°	1,77	18,3
262°5	4,2	50,5
370°	34,1	401
444°	222,5	2603

pour la variété octaédrique.

Il est nécessaire de purifier les gaz, au moins partiellement, avant de les employer à la fabrication de l'acide sulfurique. Le dépoussiérage est en tout cas indispensable avant tout autre traitement.

*Dépoussiérage des gaz.* — Le dépoussiérage est réalisé par circulation dans des chambres à large section, ou la vitesse tombe, et dans lesquelles on provoque des changements de vitesse ou des frottements, soit par des cloisons, soit par des organes filtrants. On a depuis peu

essayé de capter électriquement les poussières suivant des procédés que nous retrouverons plus tard, quand nous parlerons de la suppression

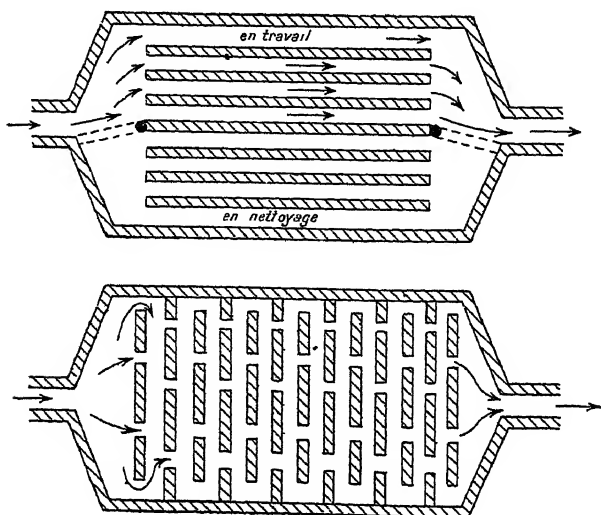


Fig. 181.

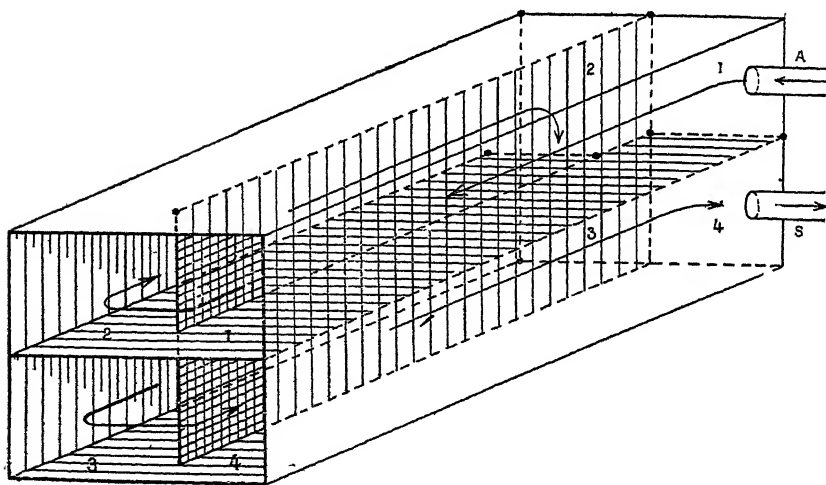


Fig. 182.

des fumées acides dans les appareils de concentration sulfurique.

A côté des chambres à poussières d'un type ancien et dans lesquelles

les gaz rencontrent des obstacles placés en quinconce ou frottent dans d'étroits couloirs parallèles (fig. 181), on emploie de préférence des chambres cloisonnées par des murs longitudinaux qui forcent le gaz à parcourir lentement plusieurs fois toute la longueur de l'appareil.

Voici, par exemple deux types de chambres à poussières calculées pour un four mécanique de 10 tonnes.

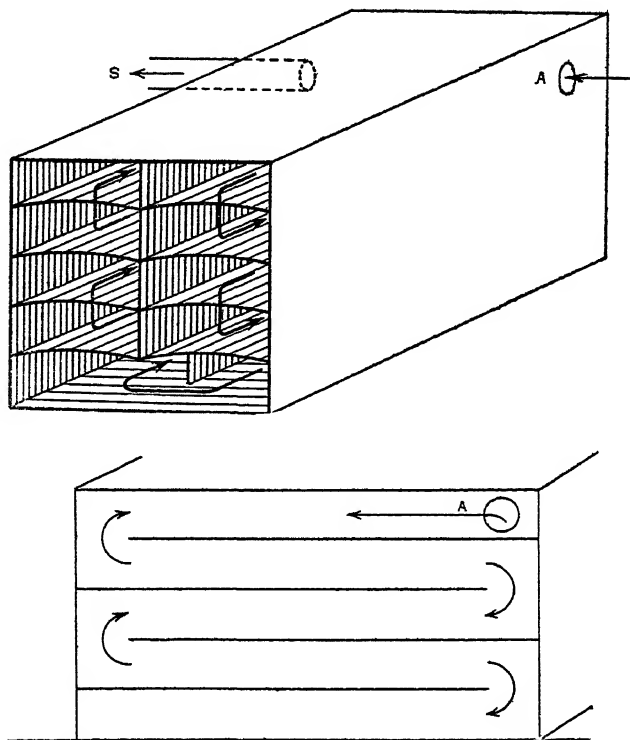


Fig 183.

Le premier est constitué par une caisse de briques de 14 mètres de long sur 5 de large et 7,5 de hauteur. Elle est coupée en 4 dans le sens de la longueur par deux cloisons médianes, horizontale et verticale, interrompues aux extrémités (fig. 182). Le gaz entre en A, parcourt d'arrière en avant le caisson 1, d'avant en arrière le caisson 2, passe en 3, qu'il parcourt d'arrière, en avant et rentre en 4 pour ressortir par le tuyau S. Le parcours effectué est de 55 mètres pendant lequel la température des gaz tombe à 250°.

Un autre type consiste en une chambre de 8 mètres de long, 5 de

large et 6 de haut (fig. 183). Elle est partagée en deux par un mur longitudinal MM' et chaque demi-chambre est divisée en 5 couloirs horizontaux surbaissés, par 4 voûtes. Les gaz entrent en A et sortent en S, descendant en zig-zag dans la moitié de droite pour remonter de même dans la moitié de gauche. Le parcours est de 75 mètres et impose au gaz, neuf changements de direction.

Toutes ces chambres sont munies de fenêtres momentanément murées qui permettent de nettoyer chacun des tunnels élémentaires. On en retire tous les cinq à six mois une couche de poussières qui peut atteindre 20 à 50 centimètres et où 20 o/o de l'arsenic du minerai se trouve retenu. La composition de ces poussières est d'ailleurs tout à fait variable. Si l'on trouve par endroits des dépôts d'anhydride arsénieux presque pur, il y a ailleurs une proportion notable d'oxyde de fer, de sulfate ferrique et même quelquefois d'acide sulfurique libre. Dans le grillage des blendes le zinc remplace partiellement le fer dans les poussières.

Enfin, on trouve grand avantage à faire passer les gaz dans des chambres coupées par des rideaux de chaînes parallèles qui arrêtent les poussières. On dégrasse ces organes en les secouant de temps en temps, de façon à rétablir la valeur initiale de la section utile. A volume égal ce dispositif est beaucoup plus efficace que le précédent.

## QUELQUES PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE SULFURIQUE ET DES OLÉUMS

Avant d'étudier la fabrication de l'oléum et de l'acide sulfurique, il est bon de noter certaines propriétés de ces deux produits.

*Chaleurs de formation.* — L'anhydride sulfurique peut se présenter, comme on sait, sous deux aspects <sup>(1)</sup>.

1° La variété  $\alpha$  en gros cristaux transparents, fondant à 16°85 et bouillant vers 44°5, dont la densité est 1,97 au point de fusion ; 2° la variété  $\beta$ , qui ne paraît d'ailleurs pas être un polymère de la première, en aiguilles fines et opaques, sublimables, ne fondant pas encore à 50° ; elle résulte d'un chauffage modéré de la variété précédente, en présence d'une trace d'eau.

La chaleur de vaporisation moléculaire de la variété  $\alpha$  est de 10.580 calories.

Les deux formes réagissent avec violence sur l'eau avec un dégagement de chaleur intense, en donnant suivant les proportions employées, soit l'acide pyrosulfurique, soit l'acide sulfurique et ses hydrates,

Ainsi une molécule d'anhydride sulfurique solide réagissant sur un nombre  $n$  de molécules d'eau dégage une quantité de calories égale à :

$n$	cal.
1	21300
2	28040
5	34160
16	40340

Si l'on tient compte du fait que la première molécule d'eau est employée à former l'acide sulfurique, on en déduit que la chaleur de dilution d'une molécule d'acide dans  $n$  molécules d'eau est égale à :

$n$	cal.
1	6740
4	12860
15	19040

Pour la pratique il est commode d'exprimer la quantité de chaleur dégagée par l'addition de  $n$  grammes d'eau à un gramme d'anhydride. Cette quantité de chaleur peut se mettre sous la forme :

$$q = \frac{An}{n + B} \text{ où } A \text{ et } B \text{ sont deux constantes}$$

On peut écrire :

$$q = \frac{504,2 n}{n + 0,2013}$$

en différentiant on a .

$$dq = \frac{101,5}{(n + 0,2013)^2} dn$$

qui donne la quantité de chaleur dégagée par l'addition d'une petite masse d'eau  $dn$  ajoutée à une solution sulfurique contenant en tout un gramme d'anhydride.

On peut transformer ces expressions en explicitant le pourcentage d'anhydride  $p$  contenu dans la solution finale. En partant d'anhydride et d'eau, on dégage :

$$q' = \frac{504,2 (100 - p)}{(100 - 0,7987 p)^2}$$

pour une solution contenant 1 gr. de  $SO^3$ .

Et quand on fait passer la concentration de  $p$  à  $p + dp$ , on dégage, pour un poids total de  $SO^3$  égale à un gramme :

$$dq' = \frac{101,5 p^2}{(100 - 0,7987 p)^2} dp$$

*Densités.* — La combinaison de l'eau et de l'anhydride est accompagnée d'une contraction très sensible. Si l'on représente la composition du binaire  $\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  en abscisses et la densité en ordonnées (fig. 140), on observe deux maximums relatifs : une densité de 2,020 à 20°, dans la série des oléums (oléum 60 o/o, pour 92,6 o/o de  $\text{SO}_3$  total) et dont la position se déplace vers les bas titres quand la température s'élève ; puis un deuxième maximum de 1,8415 à 15° pour 79,75 o/o de  $\text{SO}_3$ , dans la série des acides sulfuriques (acide à 97,7 o/o de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ). La densité de l'acide réel  $\text{SO}_4\text{H}_2$  est de 1,8356 à 15° et 1,830 à 20° ; c'est un minimum relatif de la courbe.

La densité d'un acide sulfurique très concentré ne renseigne donc plus sur sa composition ou bien il lui correspond deux compositions

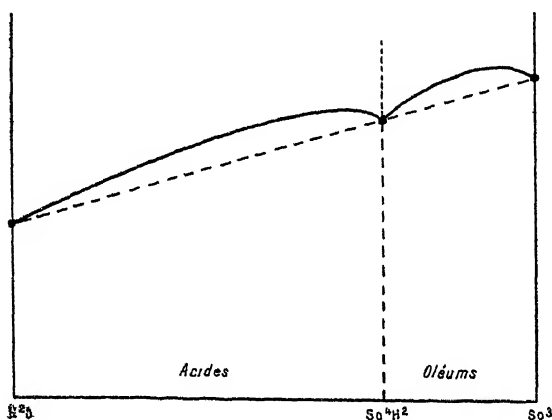


Fig. 184.

possibles, ou bien les variations de densité au voisinage du maximum sont trop lentes pour se prêter à une détermination précise.

On peut faire la même remarque relativement aux oléums, et on explique ainsi pourquoi on a tant de peine à fabriquer des produits homogènes quand le titre dépasse 60 o/o, il faut absolument agiter la masse pour faire remonter à la surface les oléums faibles, voisins de 60 o/o ; qui s'accumulent à la base, et dont la viscosité extrême gêne la diffusion.

Il est d'usage de désigner les acides sulfuriques commerciaux par leur densité ou encore par leur degré Baumé. Pour faciliter le repérage de ces dénominations nous donnons le tableau comparatif de ces degrés, des densités et des compositions, pour certains produits courants.

Densités	° Baumé	SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> o/o	SO <sup>3</sup> o/o	
1,563	52	65,40	53,4	Acide des chambres
1,580	53	66,71	54,5	
1,710	60	78,04	63,7	
1,820	65	90,05	73,5	Acide du Glover
1,831	65,5	92,3	75,35	
1,8415	65,9	97,7	79,75	Acide concentré.
1,8356	65,7	100	81,63	

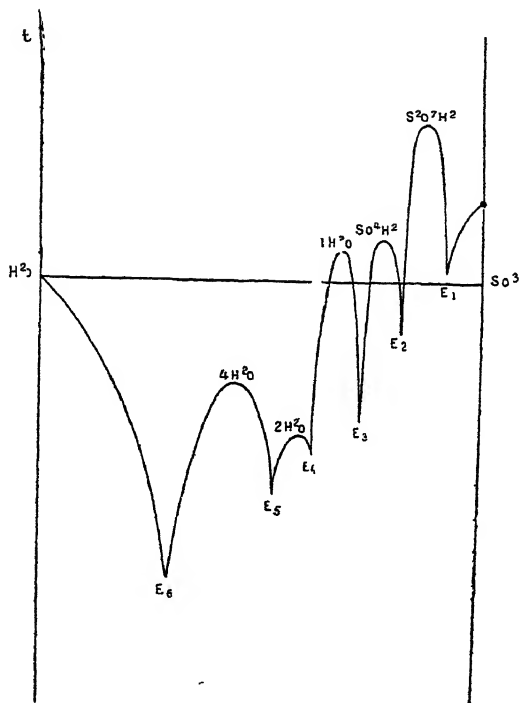
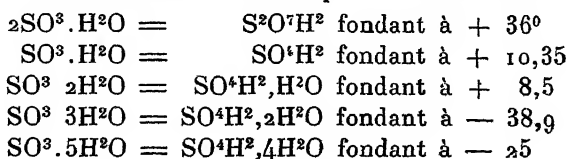


Fig 185.

*Analyse thermique.* — L'étude thermique (2) du binaire SO<sup>3</sup>—H<sup>2</sup>O permet de mettre en évidence les cinq combinaisons suivantes :



Sur la courbe des points de fusion (fig. 185), ces hydrates sont

séparés par des eutectiques dont certains fondent à très basse température. Voici en effet quelques points caractéristiques de cette courbe :

SO <sup>3</sup> total	SO <sup>3</sup> libre,	Fusion	Observations
o/o	o/o	—	—
100	100	+ 18°	SO <sup>3</sup> α
»	90	+ 27°	
»	80	+ 22°	
94,5	70	+ 9°	
92,6	60	+ 0°7	eutect. E <sub>1</sub>
»	50	+ 28°5	
89,9	44,94	+ 36°	S <sup>2</sup> O <sup>7</sup> H <sup>2</sup>
»	40	+ 33°8	
»	30	+ 15°2	
85,3	20	— 11°	
85	18,5	— 12°	eutect. E <sub>2</sub>
»	10	— 4°8	
81,6	0	+ 10°35	SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup>
76	»	— 38°	eutect. E <sub>3</sub>
69	»	+ 8°5	SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> , H <sup>2</sup> O
61	»	— 41°	eutect. E <sub>4</sub>
59,7	»	— 38°9	SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> , 2H <sup>2</sup> O
55,5	»	— 50°	eutect. E <sub>5</sub>
47,1	»	— 25°	SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> , 4H <sup>2</sup> O
31	»	— 75°	eutect. E <sub>6</sub>
	»	0°	H <sup>2</sup> O

On comprend dès lors pourquoi l'oléum à 70 o/o d'anhydride se prend si facilement en hiver, contrairement à l'oléum à 20 o/o, plus courant, qui se trouve presque sur l'eutectique E<sub>2</sub>. Par contre l'acide concentré ordinaire qui titre 92,5 o/o de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> ou 75,5 o/o de SO<sup>3</sup> voisine avec l'eutectique E<sub>3</sub> et, par suite, ne peut se congeler dans nos régions, mais l'acide 100 o/o résultant de la distillation des oléums en vue de la préparation de l'anhydride est un liquide peu maniable, se congelant à + 10°35.

*Températures d'ébullition.* — De même que l'acide nitrique réel NO<sup>3</sup>H et plus encore que lui peut-être, l'acide sulfurique réel SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup> paraît dissocié partiellement en anhydride et en acide légèrement dilué par l'hydrate SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>.H<sup>2</sup>O.

Déjà, en été, l'acide dit à 100 o/o fume légèrement à l'air comme un oléum faible, émettant des vapeurs d'anhydride qui se combinent à l'humidité de l'air.

A l'état de vapeur, et à température élevée, cette dissociation devient tout à fait manifeste. Ainsi à  $440^{\circ}$ , Deville et Troost ont observé une densité de 1,74 par rapport à l'air, au lieu du chiffre théorique 3,38 correspondant à la molécule non dissociée, et voisine de la valeur 1,19 correspondant à la dissociation totale en deux molécules  $\text{SO}^3 + \text{H}^2\text{O}$ . Il y avait donc à ce moment 54 o/o de l'acide dissocié.

Oddo et Anelli auraient cependant obtenu la vaporisation sans dissociation et même une vapeur à molécules associées, en partant d'acide pur et exempt de toute trace d'eau.

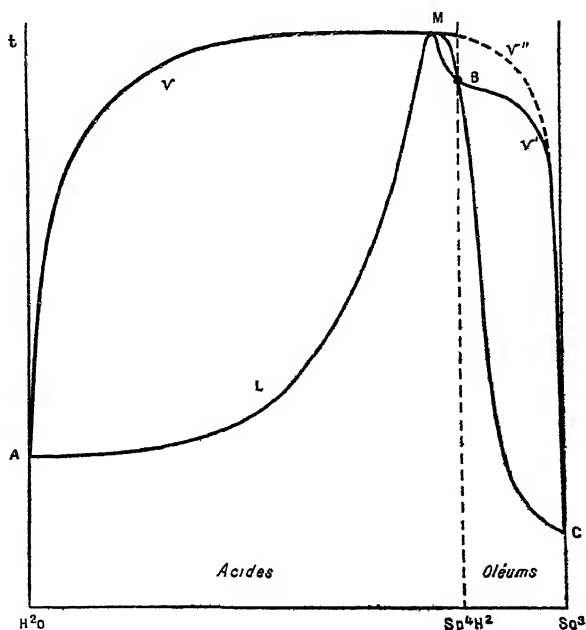


Fig 186

Quand on chauffe de l'acide sulfurique à 100 o/o de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  il commence à bouillir à  $290^{\circ}$  mais en se décomposant. Un acide fumant distille d'abord, et le liquide s'appauvrit. Peu à peu la température d'ébullition monte à  $336^{\circ}$  et alors passe un produit de même composition que le liquide restant, à 98,5 o/o.

Ce point d'ébullition présenterait tout à fait les mêmes caractères que le point analogue des acides nitriques, si la zone de décomposition des acides concentrés ne s'étendait pas cette fois jusqu'à son voisinage immédiat.

Il est difficile ou peut être injustifié de tracer, entre le maximum M

(fig. 186) et le point d'ébullition commençante de l'acide anhydre, le fuseau MB représentatif des vapeurs et des liquides en équilibre; pour les acides plus faibles, au contraire, cette difficulté ne se présente plus. Les points d'ébullition sont résumés dans le tableau ci-joint.

SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> o/o	T°C	SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> o/o	T°C	SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> o/o dans la vapeur
10	101	70	169	0,5
20	105	76	189	1,0
30	108	78	199	1,3
40	114	80	207	2,0
50	124	90	218,5	18,0
60	141,5	92	227	32,0
62,5	147	93	281,5	39,5
65	153,5	94	288,5	46,0
67,5	161	95	295	53,0
		98,5	336 env.	98,5
		100	290	—

Il est alors facile de tracer les courbes AVM, ALM correspondant aux liquides et aux vapeurs en équilibre dans la série des acides plus faibles. La courbe AVM ne décolle de l'axe des températures que pour des acides d'au moins 85 o/o en SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>.

On peut compléter le diagramme en y ajoutant les courbes analogues BL'C et BV'C relatives aux oléums dont les points d'ébullition sont donnés ci-dessous.

SO <sup>3</sup> total	SO <sup>3</sup> libre	T° C
81,6	0	317°
82,3	3,64	212°
83,4	9,63	170°
86,45	26,23	125°
89,5	42,84	92°
93,24	63,20	60°
99,5	97,2	46°

La courbe BV'C rejoint, très rapidement la verticale relative à SO<sup>3</sup>, car les oléums faibles ne distillent guère que de l'anhydride pur. Rien ne prouve même que le diagramme véritable ne soit pas plutôt constitué à droite du maximum M par la courbe MV'C (en pointillé).

# INDUSTRIE DE L'OLÉUM

## L'OXYDATION CATALYTIQUE DE L'ANHYDRIDE SULFUREUX

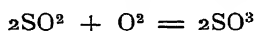
L'oxydation de l'anhydride sulfureux par catalyse sur un corps solide doit être réalisée en l'absence presque absolue d'eau; on peut avoir alors recours soit à un métal, soit à un oxyde.

La réaction exothermique qui en résulte :



a été constatée pour la première fois par Winckler, au contact du platine, Kuhlmann a tenté de la rendre industrielle, mais il a fallu attendre jusqu'au début du  $\text{xx}^{\text{e}}$  siècle pour la voir entrer véritablement dans la pratique à la suite des essais de la Badische Anilin und Soda Fabrik

La réaction que l'on peut mettre sous la forme :



est limitée par la réaction inverse, et comme la réaction est exothermique, l'équilibre est déplacé par une élévation de température en faveur du gaz sulfureux non oxydé. En fait, aux hautes températures, vers  $1000^{\circ}$ , le gaz sulfureux ne s'oxyde pas sensiblement, et l'anhydride sulfurique est presque intégralement dissocié, à l'état d'équilibre.

On peut remarquer encore que la combinaison du gaz sulfureux et de l'oxygène se fait avec une contraction d'un tiers, la compression doit donc favoriser l'oxydation, et la dilution doit la contrarier. Enfin, l'influence de la concentration des constituants, en présence au moment de l'équilibre, est indiquée par la formule :

$$\frac{\text{C}^2\text{SO}^3}{\text{C}^2\text{SO}^2 \times \text{C}\text{O}^2} = \text{K}$$

K étant fonction de la température.

Quant au rendement :

$$\frac{\text{C}\text{SO}^3}{\text{C}\text{SO}^2 + \text{C}\text{SO}^3} = \frac{1}{1 + \frac{1}{\sqrt{\text{K} \cdot \text{C}\text{O}^2}}}$$

il sera d'autant plus grand qu'il restera plus d'oxygène libre à la fin de la réaction.

On comprend donc l'intérêt pratique qu'il peut y avoir à laisser les gaz des fours à pyrite s'enrichir d'air en excès. On peut alors opérer à température plus élevée sans risquer d'abaisser trop fortement le rendement, et le relèvement de la température apporte l'avantage d'une augmentation notable de la vitesse de la réaction.

Bodenstein et Pohl <sup>(3)</sup> ont déterminé récemment l'équilibre des mélanges de  $\text{SO}^2$  et  $\text{O}^2$ , soit purs, soit dilués par de l'air; le catalyseur choisi était le platine.

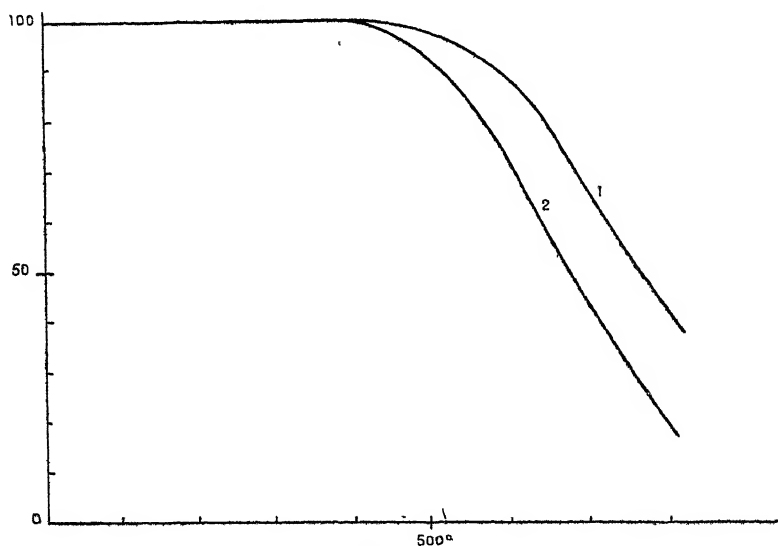


Fig 187

Nous donnons les proportions de gaz sulfureux transformé à différentes températures pour les mélanges extrêmes étudiés, savoir :

- 1° . . . 33,3 o/o de  $\text{SO}^2$  et 66,6 o/o d' $\text{O}^2$   
 2° . . . 7 o/o de  $\text{SO}^2$ ; 10 o/o d' $\text{O}^2$ ; 83 o/o d' $\text{N}^2$

ce dernier exemple correspondant au gaz sortant des fours industriels. On a :

T° C	1 <sup>er</sup> gaz	2 <sup>e</sup> gaz
	o/o	o/o
400°	100	100
500°	97,3	91,5
600°	88,5	72,3
700°	66,6	42,5
800°	40,4	20,5

Les résultats sont représentés sur la figure 187. Le rendement atteint donc 100 o/o à 400°, mais malheureusement la réaction est alors d'une lenteur extrême

Ces expériences ont permis de déterminer les valeurs du coefficient K

T° C	K
450°	364
500°	54
600°	2,2
700°	0,25
800°	0,033
900°	0,0034

On en tire également les rendements suivants pour des gaz dilués contenant un excès variable d'oxygène; les résultats sont donnés pour chaque température et chaque composition de gaz.

N <sup>2</sup>	SO <sup>2</sup>	O <sup>2</sup>	400°	500°	600°	700°	800°	900°
84,9	10,1	5	96,2	83,2	59,1	31,9	15,0	7,0
83,0	7	10	99,3	93,4	73,3	42,5	20,5	9,8
81,4	4	14,6	99,4	94,9	78,3	48,1	24,2	11,7
80,0	2,0	18,0	99,5	95,6	80,5	51,3	26,3	12,9

Le tableau montre l'influence heureuse d'un excès d'oxygène.

En pratique, ce qui importe, ce n'est pas seulement la proportion de gaz sulfureux qui peut être transformée en anhydride sulfurique, mais encore le poids de cet anhydride qui peut être formé par l'unité de volume de catalyseur et pendant l'unité de temps. Cette caractéristique d'un catalyseur industriel peut être appelée son « travail ». Le « travail » possède les propriétés suivantes :

1° A température constante  $t$ , le rendement industriel de la catalyse, pour un mélange gazeux donné, est d'autant plus faible que le travail est plus élevé. On peut donc, dans certaines limites forcer le ren-

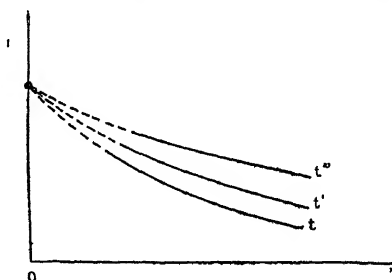


Fig. 188.

dement horaire d'un appareil, mais c'est aux dépens du rendement de transformation; autrement dit encore, en marche forcée, les gaz contiennent des quantités notables de gaz sulfureux non oxydé.

Les courbes représentatives du rendement en fonction du travail %

ont une allure grossièrement parabolique pour chaque espèce de catalyseur (fig. 188) elles passent en prolongement par le point figuratif de l'équilibre à la température considérée, pour un travail tendant vers zéro.

2° Pour un travail constant, il y a un rendement optimum, correspondant à une température donnée. Pour un même catalyseur, la température de l'optimum de rendement s'élève quand le travail augmente.

Knietsch a mis indirectement ces résultats en évidence avec le platine, pour un mélange à :

7 o/o de  $\text{SO}^2$   
10 o/o de  $\text{O}^2$   
83 o/o de  $\text{N}^2$

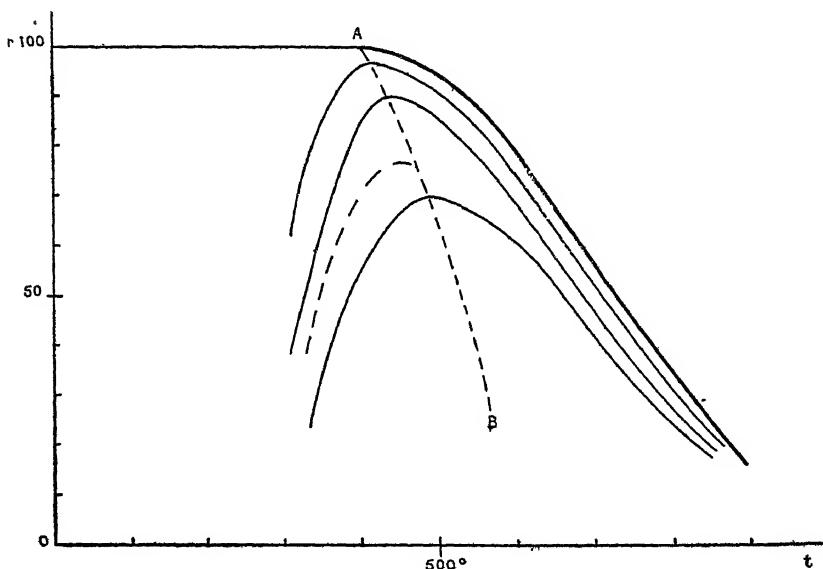


Fig 189.

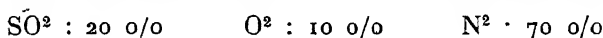
La courbe d'équilibre AE (fig. 189) pour laquelle il donne les ordonnées, peut-être un peu trop hautes .

T° C	Rendement,
400°	100 o/o
450°	98
500°	95
600°	80
700°	59
800°	35
900°	15

comprend à son intérieur les courbes de rendement I, II et III correspondant à des débits de 1 000, 2 500, 30 000 centimètres cubes (pour un dispositif non décrit) c'est-à-dire pour des valeurs du travail croissant dans le même sens.

Aux températures inférieures, le rendement est faible, à cause de la lenteur de la réaction, qui ne peut atteindre l'équilibre, -il y a donc à un moment donné maximum, et ce maximum s'observe pour des températures croissant avec le débit gazeux. La courbe AB donne le lieu de ces optimum.

Knietsch<sup>(4)</sup> a également tracé la courbe C correspondant au mélange :



envoyé au débit de 1 000 centimètres cubes. On n'observe alors qu'un rendement de 78 o/o à 425°, à cause de la pauvreté relative du mélange en oxygène.

Il est possible de raccorder les expériences de Knietsch à la notion de travail. A chaque instant, le travail est proportionnel au débit  $d$  et au rendement  $r$  de la catalyse, c'est-à-dire à leur produit :

$$t = K.d.r.$$

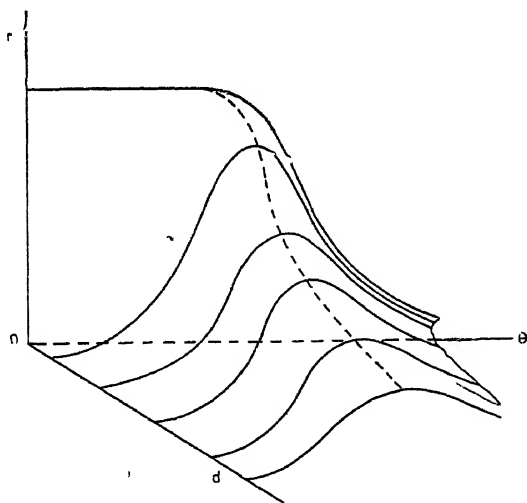


Fig 190.

Représentons alors les expériences de Knietsch en portant dans un système de trois axes rectangulaires le débit  $d$  et les températures  $\theta$  dans le plan de référence horizontal, et les rendements industriels  $r$  en ordonnées verticales,

La surface de rendement, analogue à celle que nous avons rencontrée pour l'oxydation de l'ammoniaque, présente l'aspect de la figure 190, et ses lignes de niveau sont représentés dans la figure 191. Pour introduire la notion de travail  $\tau$ , considérons les surfaces  $\tau = C^{te}$  ou, ce qui revient au même :  $d.r = C^{te}$ . Ce sont des cylindres ayant pour

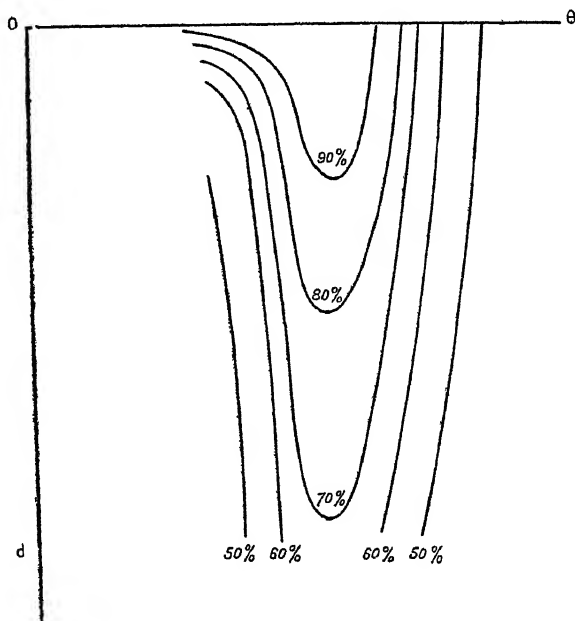


Fig 191.

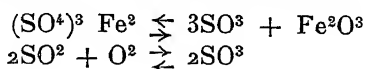
bases des hyperboles équilatères, dont les génératrices sont parallèles à  $\theta\theta$ . Une épure de géométrie cotée facile à faire montre que ce cylindre coupe la surface de rendement suivant une « courbe de travail » dont la projection sur le plan  $\theta\theta r$  possède un maximum plus accentué que les courbes de Knietsch. Cette projection représente le rendement pour chaque température à travail égal. De même, en coupant le réseau des courbes de travail par des plans perpendiculaires à l'axe des températures, on pourra tracer point par point les courbes représentant à température constante le rendement en fonction du travail du catalyseur. Ce sont bien des courbes à allure parabolique.

*Catalyseurs non métalliques.* — La forme pulvérulente n'altère pas les qualités catalysantes du platine, contrairement à ce qui se passe dans l'oxydation de l'ammoniac ; bien mieux, elle paraît éminem-

ment favorable au relèvement du rendement horaire de la réaction.

On pouvait donc prévoir qu'il serait possible de remplacer le platine par des catalyseurs non métalliques, tels qu'oxydes, sels, etc. Le plus employé a été l'oxyde ferrique résultant du grillage des pyrites cuprifères on non, mais ici la réaction d'oxydation peut être contrariée par la formation de sulfate ferrique

On a donc en réalité deux équilibres possibles :



la proportion de  $\text{SO}^3$  étant limitée non seulement par sa propre dissociation, mais encore par la tension de dissociation du sulfate ferrique, qui se formera aux dépens du catalyseur et du gaz, dès que ce dernier sera trop riche en anhydride sulfurique Wœhler<sup>(5)</sup>, Keppeler<sup>(6)</sup> ont étudié la dissociation du sulfate ferrique dans un gaz inerte comme l'azote, et observé les tensions suivantes, une partie de l'anhydride sulfurique subissant une décomposition partielle en anhydride sulfureux

T° C	P <sub>SO<sup>3</sup></sub>	P <sub>SO<sup>2</sup></sub>
638°	14,8 mm.	21,6 mm.
658°	21,8	41,7
668°	29,2	42,7
685°	48,2	74,3
698°	59,9	110,8
710°	90,9	138,2
721°	116,0	184,2

La tension partielle de l'anhydride sulfurique dans les gaz est indépendante de leur composition globale; c'est en effet la tension de dissociation propre au sulfate ferrique, c'est encore la valeur maxima que pourra prendre la pression partielle de  $\text{SO}^3$  dans un mélange de gaz sulfureux et d'air catalysé par l'oxyde ferrique, sans qu'il y ait formation de sulfate ferrique. Au contraire, la teneur en gaz sulfureux dépendra de la composition du gaz initial.

Si l'on trace sur le même diagramme (fig. 192) la courbe AB des tensions de dissociation du sulfate ferrique, et la courbe CD des tensions d'équilibre de l'anhydride sulfurique dans le mélange gazeux choisi pour la fabrication de l'oléum, ces deux courbes se coupent au point P, pour la température  $t$ .

Au-dessous de  $t$ , la tension de  $\text{SO}^3$  dans le gaz ne peut dépasser les valeurs données par la branche AB, sous peine de donner lieu à la formation de sulfate; au-dessus de  $t$  la dissociation de l'anhydride sulfurique lui impose une tension maxima représentée par la courbe PD,

dont tous les points sont au-dessous de la courbe relative au sulfate.

Il n'y a donc plus possibilité de formation de ce dernier mais le succès de la catalyse est faible. APD représente les tensions possibles de  $\text{SO}^3$ ; elles passent par un maximum P.

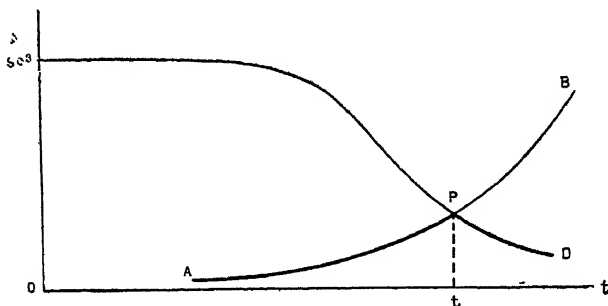


Fig. 192

Quant au rendement lui-même, c'est-à-dire la fraction de gaz sulfureux transformé en  $\text{SO}$ , il varie nécessairement d'une façon analogue aux tensions précédentes.

Aux basses températures, quand la dissociation du sulfate est le

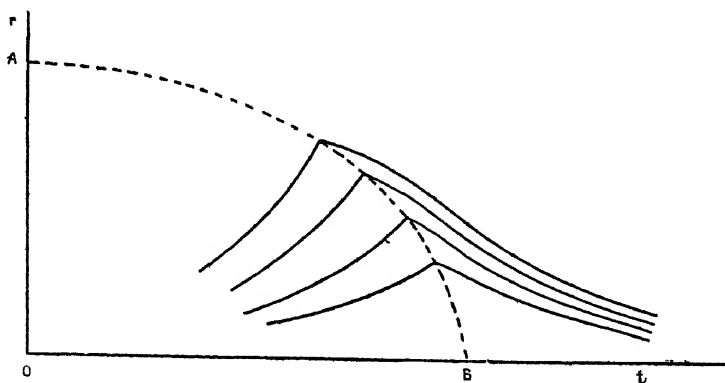


Fig. 193.

facteur principal du phénomène, la fraction de soufre que l'on peut véhiculer à l'état de  $\text{SO}^3$  est d'autant plus élevée que la température est plus forte, et que le gaz est plus dilué d'air. Aux températures élevées, où le sulfate ne peut plus se reformer, nous retombons sur une catalyse du type de celle du platine, et le rendement baisse régulièrement quand la température s'élève, surtout si le gaz ne contient pas d'oxygène en excès.

Il y a donc ici encore une température optima de rendement, d'autant plus basse que le gaz est moins riche en gaz sulfureux, et pour laquelle la catalyse sur oxyde de fer réussit d'autant mieux que le gaz est plus dilué par l'air (fig 193).

Quant on fait décroître l'excès d'air ajouté, la température optima (courbe pointillée AB) paraît tendre vers un maximum voisin de  $670^{\circ}$  pour un gaz de four à pyrite contenant seulement les proportions théoriques d'anhydride et d'oxygène nécessaires à la formation de  $\text{SO}^3$ . Le rendement optimum s'élève pour se rapprocher de 80 o/o dans le cas de gaz, dilués d'air jusqu'à ne contenir que 2 o/o de  $\text{SO}^2$ . Avec les dosages normaux .

$\text{SO}^2$	.	.	.	.	.	.	.	7 o/o
$\text{O}^2$	.	.	.	.	.	.	.	10 o/o
$\text{N}^2$	.	.	.	.	.	.	.	83 o/o

Le rendement optimum atteint 75 o/o vers  $625^{\circ}$ .

Enfin dans le cas de catalyseurs non métalliques qui ne risquent pas de donner de sulfates, les conditions de marche rappellent tout à fait celles du platine. Le rendement du catalyseur, à travail constant, passe nettement par un maximum pour chaque composition de gaz, avec cette seule différence que la température de l'optimum est généralement un peu plus forte et la tolérance pour les basses températures moins bonne qu'avec le platine

Parmi les catalyseurs qui ont été le plus étudiés, il faut citer l'anhydride vanadique et l'oxyde de chrome déposés sur un support poreux, la pierre ponce par exemple. Selon Kuster, qui en a fixé les propriétés, le rendement de transformation serait comparable à celui du platine, et des traces infimes d'eau le relèveraient notablement.

### POISONS DU CATALYSEUR

Il est de tradition de considérer l'arsenic comme un poison de la catalyse, au moins de la catalyse sur platine. Cette opinion est en partie injustifiée et l'on constate seulement une baisse de rendement quand se produit l'encrassement du catalyseur par les produits arsenicaux véhiculés dans les gaz avec les poussières; mais il y a loin de la réalité aux craintes d'un arrêt total de la réaction par des traces infimes de ce métalloïde

Des masses de contact contenant un poids d'arsenic égal à 25 o/o du

poids de platine donnent encore des rendements égaux aux deux tiers du rendement normal.

Dans une série de recherches déjà anciennes, Lunge et Reinhardt <sup>(6)</sup> ont montré que les dérivés arsenicaux pouvaient jouer parfaitement le rôle de catalyseurs, et que 2,75 o/o d'anhydride arsénieux activaient même l'oxyde ferrique.

En faisant agir comme Knetsch des gaz de four à pyrites sur différentes substances, ces auteurs ont en effet observé une oxydation du gaz sulfureux, passant par un maximum de 75 o/o à 625° pour l'oxyde ferrique pur (fig. 194), résultat que nous avons annoncé précédemment.

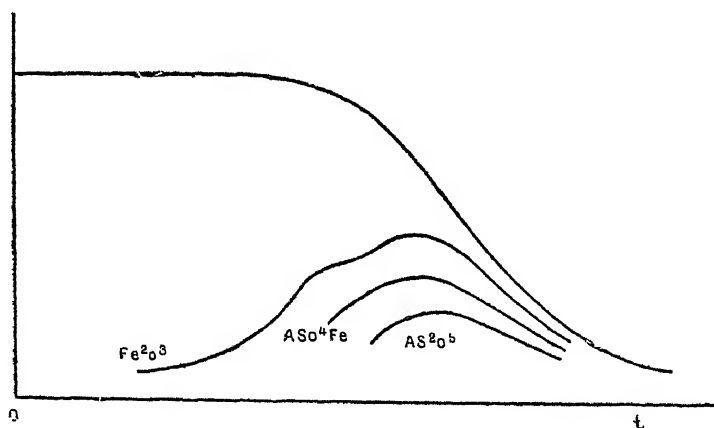


Fig. 194.

Le rendement descend vers 63 o/o à 650° pour l'arséniate ferrique; vers 50 o/o avec l'anhydride arsénieux à 675°. Si les dérivés arsenicaux ont un effet des plus regrettable sur le rendement de la catalyse, c'est plutôt en substituant leur action propre, moins efficace, à celle du catalyseur sous-jacent.

Le véritable poison du platine c'est l'eau, surtout quand le métal est déposé sur un support soluble, comme le sulfate de magnésium. Un gaz mal desséché donne lieu à la formation d'acide sulfurique qui reste fixé sur le catalyseur, par suite de phénomènes capillaires et chimiques, et malgré la température élevée.

Les pores de la substance de contact se trouvent bouchées, et son activité baisse notablement. Nous verrons plus tard comment on peut faire cesser cet empoisonnement.

## BIBLIOGRAPHIE

- (<sup>1</sup>) BERTHOUD. — *Helvetica chimica acta*, p. 513 (1922).
  - (<sup>2</sup>) PICHERING — *J. Chemical Society*, t. LXVII, p. 64 et 331
  - (<sup>3</sup>) BODENSTEIN et POHL — *Zeit. für Electrochemie*, t. XI, p. 373 (1905).
  - (<sup>4</sup>) KNIETSCH. — *Ber der deutschen chem. Gesellschaft*, p. 4110 (1901).
  - (<sup>5</sup>) WOEHLE — *Zeit für physikalische Chemie*, t. LXII, p. 641 (1908).
  - (<sup>6</sup>) KÖPPLER. — *Zeit. für angewandete Chemie*, p. 532 (1908)
  - (<sup>7</sup>) LUNGE et REINHARDT. — *Zeit. für angewandete Chemie*, p. 1014 (1904)
-

## CATALYSEURS INDUSTRIELS

Dans la pratique, on doit toujours finir sur un catalyseur capable de donner un rendement de 100 o/o où tout au moins très proche de 100 o/o.

On ne peut donc prendre que le platine ou les oxydes de vanadium, sans qu'il soit contre-indiqué cependant de commencer la réaction sur un catalyseur moins actif, comme l'oxyde de fer.

*Masse de contact au platine* — Le platine est encore très employé à l'heure actuelle, toujours sous forme aussi divisée que possible, contrairement à ce que l'on doit faire pour la catalyse d'oxydation de l'ammoniac.

On peut donner une grande surface au platine, soit en le déposant sur des fibres d'amiante, soit en le déposant sur une masse saline rendue poreuse par déshydratation.

Dans le premier cas, les floches d'amiante sont chauffées dans une solution d'acide chloroplatinique, additionné de formiate de sodium, d'aldéhyde formique, .. qui réduisent le sel et font déposer la totalité du métal sur le support. On arrive ainsi à préparer des masses contenant 2 o/o de platine, et cependant très actives, capables de donner par exemple 600 à 700 kilogrammes de  $\text{SO}^3$  par 24 heures au kilogramme de platine.

Dans le second cas, inspiré par le désir de récupérer facilement tout le métal précieux par dissolution du support salin, on emploie souvent pour soutenir le platine le sulfate de magnésium, préconisé par Schröder et appliqué par lui à Grillo, d'où le nom de procédé Grillo-Schröder.

Enfin on a préconisé tout récemment le gel de silice, en petits grains transparents, platinés superficiellement, dont l'extrême porosité permet une économie considérable de métal précieux.

Pour préparer la masse de contact de Grillo-Schröder, on déshydrate le sulfate de magnésium  $\text{SO}^4\text{Mg}$ , 7  $\text{H}^2\text{O}$  par 25 kilogs à la fois sur la sole d'un petit four, aux environs de 300 à 350°. On broie le sel anhydre refroidi, laisse de côté ce qui passe sur un tamis de 3 millimètres puis repasse le reste sur deux tamis superposés de 10 et 5 millimètres qui

classent le sel anhydre en deux catégories : le fin et le gros. On conserve pour l'usage  $1/8$  de gros et  $7/8$  de fin, et on mouille les poussières pour les réagglomérer et les remettre en fabrication.

Le poids choisi de platine est mis en dissolution dans l'eau à l'état d'acide chloroplatinique, de façon à avoir 120 litres de solution par tonne de sulfate anhydre. Le sel est alors placé sur une aire dallée et imbibé de la solution à l'aide d'un arrosoir non métallique, pour éviter la précipitation du platine, ou d'arrosoir peint intérieurement. On retourne fréquemment à l'aide de pelles de bois de façon à n'avoir que des grains mouillés superficiellement. Quand tout le métal est incorporé à la masse, on sèche à  $100^{\circ}$ - $130^{\circ}$ , de façon à laisser encore la septième molécule du sulfate rehydraté, et on peut charger dans le four de contact.

### RÉGÉNÉRATION DES MASSES DE CONTACT

Dans le cas où l'empoisonnement du platine est définitif, on redissout le sulfate de magnésium dans l'eau, et la partie insoluble est transformée en platine suivant les procédés habituels. Mais il arrive heureusement que les « régénérations » que l'on doit faire subir à la masse de contact sont beaucoup moins profondes. Elles peuvent même s'espacer entre elles de plusieurs années, mais s'imposent quand même à la longue, même quand les gaz sont purifiés et séchés avec soin.

En cours de fonctionnement, les reprises légères d'humidité peuvent être combattues par une ventilation de plusieurs heures, à l'aide d'un courant d'air sec chauffé à  $450^{\circ}$ ; mais si la masse a été profondément empoisonnée par la vapeur d'eau, qui a fixé de l'acide sulfurique sur le sulfate de magnésium, il faut la sortir du four. On l'arrose avec 40 o/o de son poids d'eau puis on la porte dans un four où l'on évapore l'eau vers  $450^{\circ}$  dans un courant d'air chaud, qui entraîne l'acide sulfurique. Celui-ci était probablement combiné à des traces de fer, car la masse généralement gris jaunâtre avant régénération devient gris-bleu après traitement. On granule de nouveau, et le platine se trouve ainsi réparti dans toute l'épaisseur des grains; il peut donc arriver que le rendement en soit un peu abaissé par rapport à sa valeur initiale.

Si la masse a été empoisonnée par l'arsenic, on la sort du four et on l'arrose avec de l'eau régale faible, soit par tonne de masse, avec 200 litres d'eau additionnés de 20 litres d'acide nitrique à 50 o/o et 40 litres d'acide chlorhydrique à 30 o/o. On remue à la pelle, les

grains s'échauffent, dégagent des vapeurs nitreuses et tout le platine repasse à l'état d'acide chlorplatinique. Quand la masse paraît sèche, on la porte à 100°-130° pour la sécher avant sa remise en service.

*Masses non métalliques.* — Les oxydes métalliques paraissent mal s'accommoder d'un support soluble ; les masses correspondantes s'altèrent assez vite, surtout si l'on force un peu le travail. On obtient de meilleurs résultats en prenant comme support la pierre ponce ou la porcelaine poreuse. C'est ainsi qu'on fait de bonnes masses au vanadium en imbibant ces supports poreux avec une solution d'acide vanadique, de vanadate d'ammoniaque ou mieux d'une solution d'un sel de vanadium, puis en calcinant légèrement.

---

## FABRICATION DE L'OLÉUM

On a complètement abandonné l'ancien procédé de préparation de l'acide sulfurique fumant par distillation du sulfate ferreux provenant du lessivage oxydant des schistes pyriteux, et l'on a recours uniquement à l'absorption par l'acide sulfurique des vapeurs d'anhydride produites par oxydation de l'anhydride sulfureux sur un catalyseur solide.

Le procédé comporte trois séries d'opérations :

- 1<sup>o</sup> l'épuration et la dessiccation complète du gaz sulfureux dilué;
- 2<sup>o</sup> la catalyse oxydante;
- 3<sup>o</sup> l'absorption de l'anhydride sulfureux formé.

Nous allons étudier successivement ces trois phases de la fabrication.

### ÉPURATION ET DESSICCATION DES GAZ

Nous supposons les gaz grossièrement épurés par circulation dans les chambres à poussières, et déjà débarrassés de 20 o/o environ de l'anhydride\*arsénieux entraîné. Il reste à leur faire subir : 1<sup>o</sup> un refroidissement préalable qui condense une partie de l'arsenic et permet les opérations suivantes; 2<sup>o</sup> un lavage qui enlève la majeure partie de l'arsenic restant; 3<sup>o</sup> une filtration arrêtant les dernières traces de poussières et d'acide sulfurique; 4<sup>o</sup> un séchage.

*Refroidissement.* — Le refroidissement est réalisé par passage des gaz chauds à travers un Glover, vaste tour en plomb dans laquelle l'acide sulfurique tombe sur un garnissage inattaquable; nous en ferons la description détaillée à propos de la fabrication de l'acide sulfurique des chambres de plomb.

On s'arrange de façon à faire circuler à tout instant un acide relativement aqueux, titrant de 55° à 60° B<sup>e</sup> (70 à 78 o/o de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ ) et susceptible par suite de perdre de la vapeur d'eau au contact du gaz chaud, ce qui contribue de façon efficace au refroidissement.

La tour est constituée par un cylindre de plomb de 8 à 9 mètres de haut sur 3,50 à 4 mètres de diamètre et 5 à 7 millimètres d'épaisseur.

Ce cylindre est soutenu par une charpente en fer ou en bois, et garni intérieurement d'une couche de briques réfractaires et 25 centimètres. Une grille de Volvic supporte un remplissage de gros silex qui arrive jusqu'à 1 m. 50 du ciel de la tour.

Ce ciel est constitué par une lame de plomb percée d'une quarantaine de trous par lesquels est distribué l'acide d'arrosage, à raison de 1 m<sup>3</sup> 5 à l'heure; le liquide admis à 55°-60° Be, et à la température ordinaire, sort légèrement concentré et réchauffé aux environs de 80°. L'acide est alors refroidi par circulation dans des goulottes de plomb d'une centaine de mètres de longueur, contre les parois desquelles coule de l'eau froide, et il abandonne à l'état de boues les poussières extraites du gaz. De temps en temps on redilue les acides et on évacue ceux qui se sont trop chargés en arsenic.

Les gaz entrés aux environs de 100° quittent le Glover à 35-40°, et abandonnent environ 30 o/o de l'arsenic contenu initialement dans les pyrites; ils se chargent par contre de vapeur d'eau provenant de l'acide d'arrosage, et lui cèdent par contre un peu d'anhydride sulfureux, dont la concentration reste voisine de 0,3 à 0,35 o/o. On évite de perdre ce gaz pendant la circulation des acides en faisant couler ou séjourner ceux-ci dans des réservoirs couverts.

La solubilité de l'anhydride sulfureux dans l'acide sulfurique n'est pas en effet négligeable; elle varie tout à la fois avec le titre de l'acide et la température, passant d'ailleurs par un maximum pour les acides à 86 o/o (64° Be).

Ainsi, sous la pression ordinaire, on observe les solubilités suivantes (o/o en poids) :

à 16°		à 20°		Dans l'acide à 95,6 o/o	
SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> o/o	SO <sup>2</sup> o/o	SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> o/o	SO <sup>2</sup> o/o	temp	SO <sup>2</sup> o/o
»	12,03	55,11	5,13	11°1	5,18
9,70	9,3	68,9	4,16	17°1	4,45
20,92	8,08	74,1	3,63	26°9	3,05
34,0	7,13	80,2	3,13	42°0	2,02
55,5	6,00	85,3	2,83	50°9	1,50
70,74	4,52	88,1	2,9	62°3	1,14
81,8	3,51	90,8	3,10	84°3	0,72
»	»	92,8	3,21	»	»
»	»	95,5	3,69	»	»
»	»	98,5	4,03	»	»

La marche du Glover est facile à régler par l'examen de la température des gaz; il faut éviter tout arrêt de la circulation des liquides sous

peine de réchauffement exagéré de la base de la tour, et par suite l'attaque du plomb. Quand les gaz sont très poussiéreux il faut craindre le colmatage de la colonne de silex, mais un lavage en trombe par un tuyau de 8 centimètres, amenant d'un seul coup 1 à 2 mètres cubes d'acide faible, décolle les boues et les entraîne en utilisant à cet effet la chaleur dégagée par la dilution de l'acide d'imbibition.

*Lavage.* — L'enlèvement de la majeure partie de l'arsenic restant est réalisé par un lavage à l'acide faible qui dissout plus facilement l'anhydride arsénieux. A 17°, par exemple, le litre d'acide sulfurique à 50 o/o en dissout en effet 4 grammes, contre 2,5 pour l'acide à 66,6 o/o, mais on ne peut cependant pas descendre trop bas en titre sous peine de trop humidifier les gaz.

L'opération est encore réalisée dans des tours de plomb identiques au Glover, à l'exception de leur garnissage réfractaire moins épais. A cause de la température relativement basse des gaz on peut remplacer le remplissage de silex par du coke plus léger et plus poreux, il atteint jusqu'à 0 m. 40 du ciel.

L'acide titrant de 35° à 50° Be (41,5 à 63 o/o de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ ) est remonté au sommet par un tube de plomb de 10 centimètres qui le distribue en trombe intermittente de 1 mètre cube toutes les 20 minutes, ou en pluie continue comme dans le Glover; le liquide concentré par évaporation au contact des gaz tièdes est redilué de temps en temps et le gaz à son contact passe alors de 35°-40° à 25°-30° environ en été. Ici encore on doit couvrir les bacs où séjourne l'acide en circulation, pour éviter la perte de gaz sulfureux dissous.

*Filtration.* — On emploie généralement pour la filtration une batterie de caisses à coke mises en série, par exemple un couple de caisses de grandes dimensions de 15 m.  $\times$  3 m. 50 de base et 2 mètres de haut au moins, ou une série de 3 ou 4 caisses plus petites de 7 m. 50  $\times$  2 m. 50 de base en encore 2 mètres de haut. Ces éléments sont constitués par des feuilles de plomb de 4 millimètres d'épaisseur soutenues par une carcasse de bois (fig. 195). Sur deux ou trois lits de briques creuses, laissant entre elles des passages pour les gaz, sont placées des couches de coke régulièrement tamisées, dont le grain moyen va en décroissant depuis le bas jusqu'en haut; le gaz les traverse de bas en haut. On trouve ainsi successivement pour une caisse de 2 mètres de haut

20 cm. de coke de	2,5 à	4 mm.
40 —	4	6
20 —	6	8
20 —	12	25
20 —	80	120
30 —	150	250

Les liquides arrêtés par le coke s'écoulent par un tuyau de purge P qui plonge librement dans un bac formant joint liquide; on condense ainsi de petites eaux acides titrant 35° à 25° B<sup>e</sup> dans la première caisse et 10° à 15° dans les autres, soit respectivement 28 à 41 o/o ou 10,5 à 17 o/o d'acide.

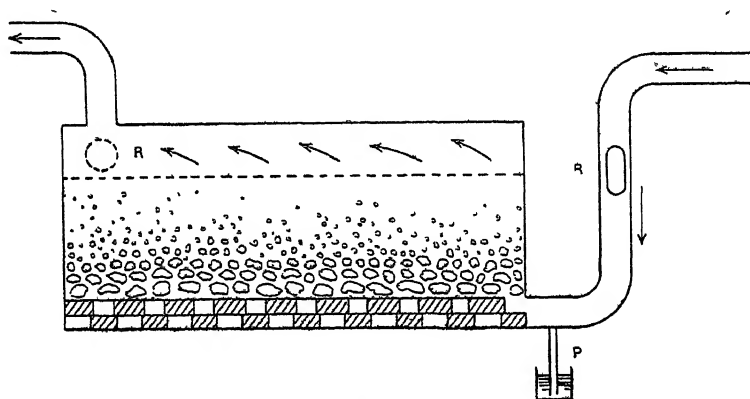


Fig. 195.

La résistance opposée au passage des gaz par les couches de coke fait que les filtres, branchés presque directement sur le ventilateur, travaillent sous une dépression notable. Egale à 12 centimètres d'eau à leur entrée, celle-ci atteint 50 à 60 centimètres à leur intérieur, ce qui justifie l'emploi préférentiel des appareils de petite dimension. Quand on n'a que peu d'appareils en série, il faut compter sur un mètre carré de section pour 1.000 mètres cubes de gaz débités par jour.

Des regards vitrés R placés sur les conduites à la sortie des filtres permettent de contrôler la marche de l'épuration. Quand le colmatage des couches supérieures trouble la filtration au point que les gaz passent encore incomplètement transparents, ou que la dépression intérieure s'exagère, on procède à un lavage à l'eau; cette opération devient nécessaire tous les 20 ou 30 jours pour le premier filtre. Il reste souvent moins d'un milligramme de poussière au mètre cube quand l'appareil est en état de marche.

*Séchage.* — Les gaz filtrés ne contiennent plus sensiblement que de la vapeur d'eau. On les envoie dans une tour identique à la tour de lavage, mais dans laquelle l'acide d'arrosage est plus concentré, au voisinage de 62° à 65° B<sup>e</sup> (82 à 90 0,0 de SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>). Comme on l'a vu plus haut, l'acide sulfurique possède à cette concentration un pouvoir dissolvant minimum pour le gaz sulfureux.

Pour un débit de 3 tonnes à l'heure, qui exige 60 tonnes d'acide de roulement, le liquide se réchauffe d'une quinzaine de degrés, par suite de sa dilution et il faut le remonter de temps en temps. On le remplace partiellement par de l'acide neuf et l'acide usé sert, comme on le verra, à diluer les acides d'absorption en queue.

A la température de 15° à 20° que possède l'acide admis dans la tour, sa tension de vapeur est de l'ordre de 0,1 à 0,2 millimètre de mercure, et comme c'est là que sortent les gaz secs, la quantité de vapeur d'eau contenue au mètre cube de gaz avant la catalyse ne devrait guère dépasser 0 gr. 11 à 0 gr. 22, soit tout au plus de quoi transformer 3 à 6 millièmes de l'anhydride sulfureux en acide sulfurique. La marche du séchage est satisfaisante quand il y a moins d'un gramme d'eau au mètre cube

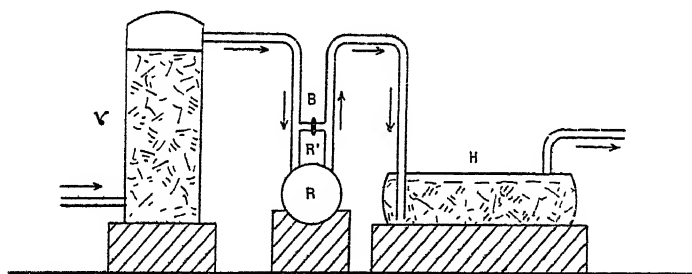


Fig. 196.

On arrête finalement les fumées sulfuriques dans un scrubber vertical V dit scrubber d'aspiration, formé d'un cylindre de tôle de 4 mètres de haut sur 1 m. 50 de diamètre, qui contient des silex de diamètre décroissant entre 5-8 millimètres et 80-100 millimètres.

Des ventilateurs rotatifs R de 12 à 18 chevaux débitant 2 500 mètres cubes à 3 500 mètres cubes à l'heure sont branchés entre le scrubber et les réchauffeurs de l'atelier à catalyse, mais on dispose souvent un dernier scrubber horizontal H (fig. 196) ou purgeur d'huile de 4 mètres de long et 1 m. 50 de diamètre dans lequel le gaz traverse encore une couche d'un mètre de silex. Un bypass B muni d'un robinet R' permet

de régler le débit réel du ventilateur et par suite la teneur des gaz en anhydride sulfureux, puisqu'il tire en définitive sur le four de grillage. En marche normale, la dépression du côté du scrubber vertical est de 85 centimètres d'eau, tandis que la surpression du côté des réchauffeurs atteint 100 à 105 centimètres, les gaz titrent alors environ 6 o/o de  $\text{SO}^2$  en volumes.

En résumé, pour un four Harris double par exemple, desservant deux fours de contact, l'ensemble des appareils épurateurs peut comprendre : un Glover, une tour lavante, une batterie de deux grandes caisses à coke, et enfin une tour de lavage. L'ensemble présente alors l'aspect de la figure 197.

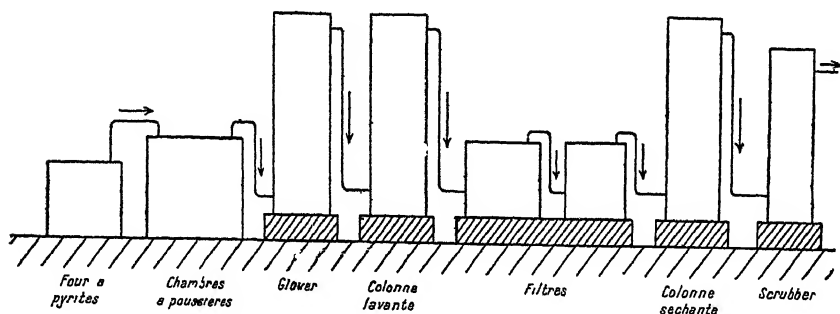


Fig 197.

On notera que la nature du métal et le diamètre des conduites varient d'un point à l'autre de l'installation. D'abord en tôle garnie intérieurement de réfractaires, avec un diamètre intérieur de 0 m. 90 entre les fours à pyrites et le Glover, les canalisations sont en plomb jusqu'à l'entrée du scrubber d'aspiration pour éviter l'attaque par l'acide sulfurique dilué.

Le diamètre est de 0 m. 70 de la tour de Glover à la tour de lavage ; de 0 m. 60 jusqu'au deuxième filtre à coke ; il passe au delà à 0 m. 50 pour baisser à 0 m. 40 entre la tour de séchage et le scrubber.

A partir de là, le diamètre devient constant et égal à 0 m. 30 et on peut prendre la fonte pour la construction des conduites jusqu'au contact.

*Note.* — On s'est demandé ce qu'un gaz épuré par ces lavages pouvait encore contenir de vapeur d'anhydride arsénieux. En se plaçant dans les conditions les plus défavorables (acide concentré et température élevée) on a constaté que la tension de vapeur en  $\text{As}_2\text{O}_3$  d'une

solution d'anhydride arsénieux à 0,015 o/o dans de l'acide à 95,6 o/o était de l'ordre d'un cent-millième de millimètre de mercure à 60°. Même quand on abaisse la concentration en anhydride à 0,001 o/o, il peut y avoir entraînement par l'air, et quatre vingt mille mètres cubes d'air à 60° peuvent en extraire un gramme.

La teneur en anhydride des gaz parfaitement lavés et filtrés ne pourrait donc être que très faible en temps normal, s'il n'y avait des causes multiples de dérangement du système d'épuration et une impossibilité pratique à réaliser exactement les conditions de l'équilibre entre les gaz et les liquides en contact.

### CATALYSE OXYDANTE

Les appareils, ou fours de contact, qui contiennent le catalyseur sont toujours accompagnés d'organes de réchauffage chargés de maintenir la température correspondant à l'optimum de rendement. Nous aurons donc à décrire non seulement les fours de contact, mais encore, soit les réchauffeurs, soit des échangeurs de température utilisant la chaleur de la réaction, soit enfin une combinaison de ces deux dispositifs. Notons d'ailleurs qu'il faut toujours un réchauffeur pour la mise en train.

*Four de contact ; type Grillo-Schroeder.* — Ce type de four est

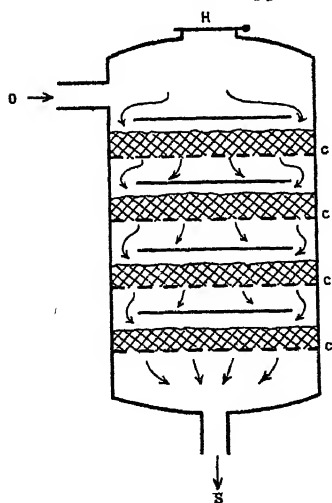


Fig 198

constitué par un cylindre de tôle de 3 à 4 mètres de haut, parfois même de 5 mètres, sur 1 m 80 à 2 mètres de diamètre, portant à sa partie supérieure un trou d'homme de 0 m. 90 à 1 mètre. Il est calorifugé extérieurement ou entouré d'une masse de maçonnerie. L'intérieur est cloisonné horizontalement par quatre claes perforées *c*, formées de quatre secteurs de cercle, supportés par des cornières, et qui servent à soutenir

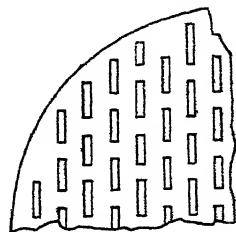


Fig 199.

la masse du catalyseur (fig. 198). Les perforations sont des ouvertures

rectangulaires de  $4 \times 30$  millimètres, moins facilement obstruées que des ouvertures carrées ou rondes, elles sont en quinconce, distantes de 16 millimètres de deux rangs en deux rangs, et de 15 millimètres sur le même rang (fig. 199).

Le gaz arrive à la partie supérieure par une ouverture latérale o, de 30 centimètres, et traverse les quatre couches de catalyseur placées sur les claies, avant de sortir par une ouverture centrale S placée sur le fond du four. Quatre plaques de fonte *p* soutenues à 5 ou 7 centimètres des masses en couvrent à peu près la moitié et forcent les gaz à se répartir en périphérie, évitant ainsi leur cheminement par le centre seulement. De cette façon le catalyseur travaille plus régulièrement.

Chaque couche de contact présente une épaisseur de 40 à 50 centimètres et comporte une masse de 500 à 800 kilogrammes de sulfate de magnésium (quelquefois 1200 kilogrammes) avec des poids de platine décroissant de haut en bas. Voici les valeurs extrêmes employées dans les usines françaises :

Poids de chaque couche . . . .	500 à 1200 kgs.
Poids de platine : 1 <sup>re</sup> couche . .	2 à 3,5 kgs.
2 <sup>e</sup> couche . .	1 à 3 »
3 <sup>e</sup> couche . .	1 à 2 »
4 <sup>e</sup> couche . .	1 à 1,5 »

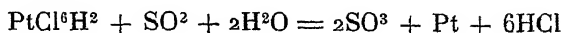
pour des productions de  $\text{SO}^3$  correspondant à un maximum moyen de 8 à 8,5 tonnes par jour. Le plus fort dosage de platine est manifestement exagéré.

On a souvent combiné le montage des fours de contact de façon à leur faire jouer en même temps le rôle d'échangeur de chaleur.

En particulier, on a adopté le dispositif suivant : Le four central, de 1 m. 80 de diamètre sur 4 mètres de haut, est entouré d'une enveloppe de 2 m. 10 de diamètre (fig. 200) qui reçoit les gaz à sa partie inférieure. Une lame hélicoïdale force le courant à remonter en spirale autour des masses de contact avant de les traverser de haut en bas. On facilite ainsi les échanges de chaleur en prolongeant la durée du contact des gaz neufs et des gaz catalysés ; de plus, le refoulement de ceux-ci vers les parois du four par les plaques de fonte *p* ne fait qu'améliorer encore le fonctionnement de l'échangeur.

Pour mettre en route un four de contact, supposé chargé de masse neuve, on élève d'abord sa température par circulation d'air soufflé à travers le réchauffeur. Des pyromètres, dont la canne pénètre dans les quatre masses de contact, permettent de suivre cette première phase de l'opération. Quand on a atteint  $350^0$ , on envoie lentement les gaz

sulfureux ; grâce à l'eau restant dans le sulfate de magnésium, l'acide chloroplatinique est réduit :



puis la température s'élève d'elle-même vers 450-500° par suite de l'oxydation de SO<sup>2</sup> en SO<sup>3</sup> au contact du platine métallique.

Avec des gaz à 6 ou 7 o/o de SO<sup>2</sup>, il suffit de régler la température à l'entrée aux environs de 280 à 300° pour avoir 450-500° dans la première couche et encore 340-360° à la sortie, avec une production de 7 à 8 tonnes de SO<sup>3</sup> par jour. La température est alors en moyenne de 450° environ, ce qui correspond au meilleur rendement pratique de transformation et au meilleur rendement horaire.

95 à 97 o/o de l'anhydride sulfureux peuvent être transformés en anhydride sulfurique avec une durée de contact de l'ordre de 4 à 5 secondes.

Quand on part de gaz bien secs et bien épurés, la marche peut se maintenir pendant des mois au régime normal ; lorsqu'un arrêt accidentel de courant, un accident aux appareils, force d'arrêter le courant gazeux, le refroidissement est en général assez lent pour qu'on puisse repartir au bout d'une demi-heure sans avoir à faire agir le réchauffeur, ni à craindre d'à-coups fâcheux pour la catalyse. Si l'usine est alimentée par le secteur électrique on prend souvent la précaution d'avoir une petite centrale de secours rapide à mettre en route, à moteurs Diesel par

exemple. Quand l'arrêt doit se prolonger, il est nécessaire d'éliminer toute trace de SO<sup>3</sup> du catalyseur, sous peine de risquer l'empoisonnement de la masse par formation d'acide dû aux rentrées d'eau inévitables. On évite facilement ces inconvénients par une ventilation soignée à l'air chaud, pratiquée pendant une ou deux heures, que l'on fait suivre d'un refroidissement complet, toutes vannes fermées.

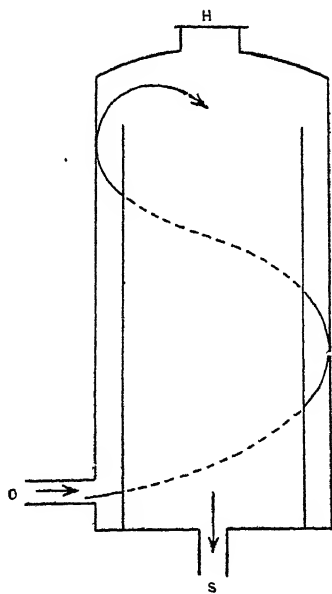


Fig. 200

*Appareil de la Badische.* — Le four de catalyse contient comme catalyseur de l'amiante platinée.

L'appareil est à proprement parler un véritable échangeur de tem-

pérature multitubulaire, dans lequel les gaz chauds produits par la réaction circulent dans les tubes tandis que les gaz neufs se réchauffent autour d'eux.

Le faisceau tubulaire comporte 150 tubes de 12 centimètres de diamètre et 3 mètres de haut, contenus dans une enveloppe calorifugée en tôle d'acier de 2 m. 50 de diamètre. Les gaz froids sont admis dans l'enveloppe par une ouverture latérale inférieure et redescendent à travers le catalyseur de haut en bas.

Le catalyseur est posé dans chaque tube sur une trentaine de plateaux perforés, distants de 10 centimètres, maintenus en place par une tige centrale sur laquelle ils sont enfilés (fig. 201).

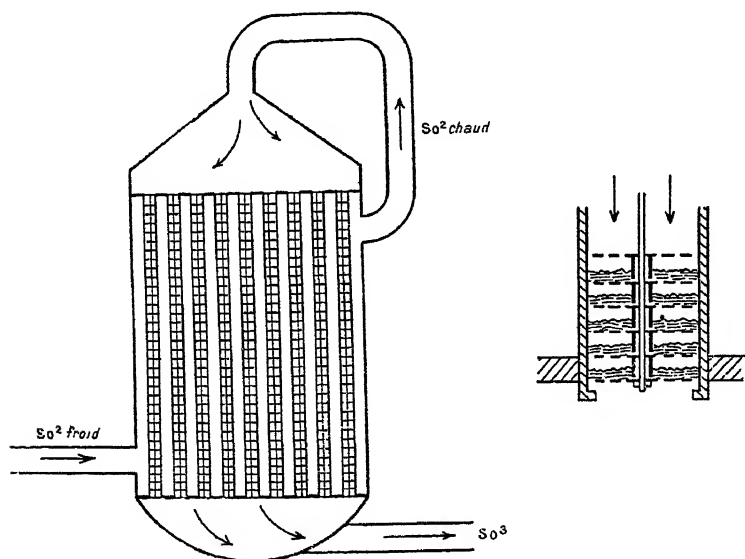


Fig. 201.

En marche normale, la température doit se fixer à 450°, une dérivation du circuit gazeux permet d'éviter les surchauffes en mélangeant aux gaz réchauffés qui vont subir la catalyse une proportion réglable de gaz encore froids.

*Appareil Tentelaw.* — Le procédé Tentelaw est encore caractérisé par l'emploi de l'amianté platinée comme catalyseur, et d'un four de contact très spécial, à régime thermique particulier. Nous verrons plus tard qu'il comporte également des réchauffeurs et des absorbeurs spéciaux. On l'emploie, entre autres, aux usines Saint-Gobain et aux

usines de la Badische, à Ludwigshafen, où il paraît devoir supplanter les appareils multitubulaires précédents.

Dans un four de contact ordinaire, la majeure partie de l'anhydride sulfureux est transformée dans la première couche atteinte par les gaz neufs, c'est là que se produit le plus gros dégagement de chaleur, qui est susceptible de relever assez la température des gaz pour limiter notablement le rendement initial. Pour éviter cette surchauffe, Tentelaw fait perdre par radiation la chaleur dégagée en donnant une très grande surface à la première couche de contact, il emploie également une partie du gaz non catalysé à refroidir la portion oxydée. La

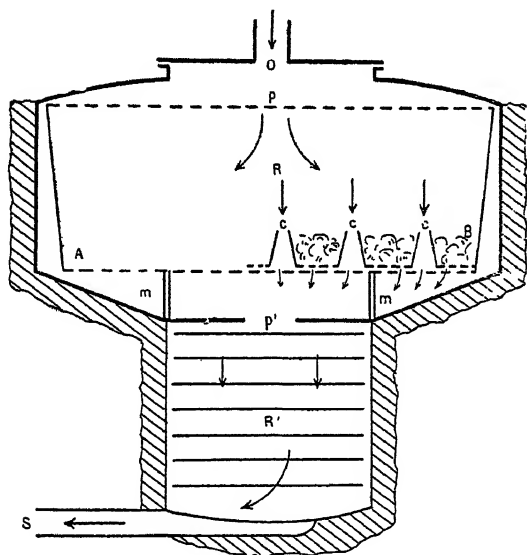


Fig. 202.

réaction se termine alors comme d'habitude à travers des couches successives de catalyseur traversées par la totalité des gaz.

L'appareil (fig. 202) comporte deux parties distinctes : 1° la chambre à radiation R de 2 m. 50 de diamètre sur 1,25 de haut ; 2° la chambre à réaction finale R' de 1 mètre de diamètre et 1,25 de hauteur, toutes deux calorifugées avec soin.

La première couche de catalyseur est portée au bas de la chambre de radiation sur une plaque de tôle perforée AB, de 2,40 de diamètre, soutenue par des piliers m, qui forme la petite base d'un tronc de cône en tôle, ménageant entre sa surface et les parois du four un matelas d'air en forme de coin qui joue un peu rôle d'isolant thermique.

Sur la plaque sont posés 250 petits carreaux de tôle perforée de 12 centimètres de côté, qui la recouvrent complètement, comme un dallage, et qui portent en leur centre une petite cheminée *c* (fig. 203) en tronc de pyramide carrée, de 12 centimètres de haut et 4 à 5 centimètres de largeur intérieure. Tout l'intervalle laissé libre entre les cheminées, au-dessus de la plaque AB est garni d'une couche d'amiante platinée de 10 centimètres d'épaisseur.

Les cheminées véhiculent par conduction la chaleur dégagée et la font rayonner à leur sommet, en même temps rayonne vers le haut la chaleur produite à la surface de l'amiante. Il y a donc réchauffage préalable du gaz et dissipation de la chaleur de la réaction dès le début, c'est-à-dire suppression de la surchauffe.

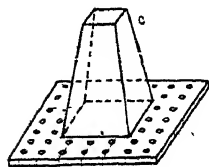


Fig. 203.

Mais en même temps, les cheminées fonctionnent comme échangeurs de température. De la totalité des gaz admis par l'ouverture supérieure *o* et répartis par la plaque perforée *p*, une partie seulement subit la catalyse à travers l'amiante

platinée, le reste traverse directement les cheminées *c* sans altération, et par suite sans réchauffement sensible. Ces filets gazeux relativement froids soustraient donc de la chaleur à la masse de contact et en évitent la surchauffe.

Après avoir subi une transformation portant sur environ 90 o/o du gaz sulfureux initial, les gaz passent dans la chambre de réaction, à travers une ouverture étroite *p'*, et se mélangent intimement, ils circulent ensuite à travers 24 plaques perforées recouvertes d'amiante platinée où la réaction s'achève, grâce à la température favorable maintenue par le calorifuge, assez basse pour avoir un excellent rendement. En fait, pour une production de 6 à 7 tonnes de  $\text{SO}^3$  par jour, le rendement global atteindrait 97 à 99 o/o et cette amélioration du rendement compense la plus grande dépense d'énergie nécessaire à la circulation des gaz.

*Procédé Mannheim.* — Le procédé Mannheim emploie l'oxyde ferrique comme catalyseur de début, il n'exige donc pas de gaz sulfureux spécialement purifiés, mais simplement des gaz secs. Mais aussi, par contre, il ne donne qu'une transformation des deux tiers de l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique, et on doit le combiner avec un contact au platine.

On trouve alors avantage à retenir l'anhydride sulfurique formé avant la dernière catalyse sur platine, de façon à faciliter la transformation plus complète de  $\text{SO}^3$ , gênée par l'excès de  $\text{SO}^3$ .

On se rendra compte de ce fait, dans le cas de gaz à 7 o/o de  $\text{SO}^2$ , en comparant dans deux cas extrêmes les rendements de transformation supposée obtenus d'abord d'un seul coup à  $500^0$ , puis en deux temps, sur oxyde ferrique et platine, avec absorption intercalaire.

I. Sans absorption	{	Rendement en une seule étape	
		sur $\text{Fe}^2\text{O}^3$ , et Pt . . .	94,9 à 94,6
II Avec absorption	{	Rendement de la 1 <sup>re</sup> étape sur $\text{Fe}^2\text{O}^3$ . . .	64,5 à 48,0
		Rendement de la 2 <sup>e</sup> étape sur Pt. . .	95,0 à 94,9
		Rendement global en deux étapes . . . . .	98,2 à 97,8

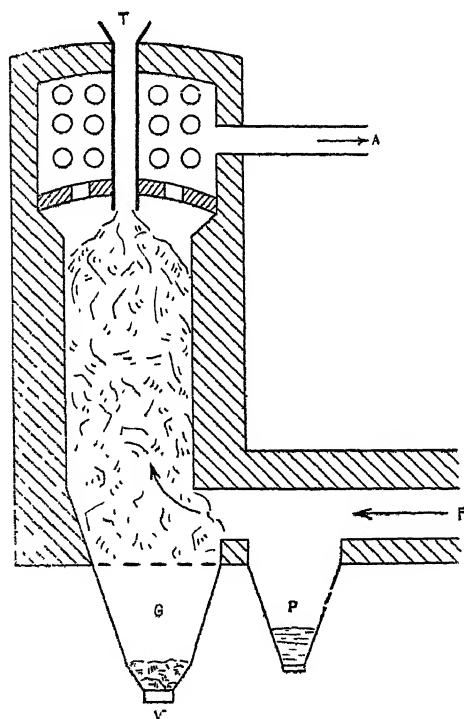


Fig 204

On peut d'ailleurs, à cause de la plus grande richesse relative en oxygène après la première absorption, opérer à plus haute température dans la deuxième phase de l'opération.

Réduit à l'essentiel, le procédé Mannheim consiste à brûler de la pyrite dans des fours alimentés par de l'air séché avec soin, puis à

envoyer les gaz chauds de la combustion à travers une colonne de pyrite grillée, en grains triés d'au moins 4 centimètres de diamètre moyen. La température moyenne de régime est voisine de  $600^{\circ}$ , elle est entretenue par la chaleur emportée par les gaz du four de grillage et par la chaleur dégagée par la réaction. Le catalyseur est ainsi à  $550^{\circ}$  à la base, à  $700^{\circ}$  au milieu, et à  $500^{\circ}$  au sommet.

Les couches inférieures de la masse de contact retiennent une partie importante de l'arsenic des gaz ; on les fait écouler de temps en temps pour recharger le haut avec du catalyseur neuf. Les gaz sont donc presque épurés par le jeu du premier catalyseur.

L'appareillage est fort simple. Les gaz, provenant des fours mécaniques et des fours de grillage en roches qui fournissent la pyrite grillée et granulée, passent, après épuration dans des chambres à poussières P à la base du four coulant F. Il y a généralement un de ces fours par 1 000 ou 1 500 kilogrammes de pyrite grillée c'est-à-dire par 1 250 à 1 900 kilogrammes de  $\text{SO}^3$  formés par 24 heures.

L'unité (fig. 204) comporte une cuve carrée en réfractaire, analogue à un four coulant, de 1 m. 50 de largeur et 3 m. 50 de hauteur totale. Le catalyseur, versé par une trémie T, est supporté par une grille G au-dessus d'une trémie de vidange fermée V. La partie supérieure s'épanouit sur une hauteur de 2 mètres en une chambre large de 2 m. 50, où sont logés douze tuyaux de fonte horizontaux *t*, de 25 centimètres de diamètre qui servent au réchauffage des gaz après l'absorption de l'anhydride sulfurique formé et avant l'envoi au catalyseur à base de platine ; c'est par A que sortent les gaz partiellement transformés. On accole généralement deux unités identiques, de façon à loger dans les deux chambres supérieures toute la longueur des tubes de réchauffage.

Des 3 m. 50 de hauteur totale de la chambre de catalyse, seuls 2 m. 50 sont occupés par la pyrite grillée. Tous les jours on en retire 5 centimètres de haut, soit 75 kilogrammes, par le jeu des grilles G, pour en reverser autant par la trémie T. Cette fréquence du renouvellement partiel a l'avantage de ne pas déséquilibrer le rendement, car le catalyseur met un certain temps avant de se « former » et l'inactivité relative de la masse de contact reste ainsi localisée à une faible couche.

Le procédé est cependant distancé par les autres, à cause de la dépense de combustible à laquelle il faut consentir pour réchauffer les gaz qui ont dû être refroidis avant de subir l'absorption et qui n'ont bénéficié que très incomplètement de leur passage dans les tubes *t* du récupérateur.

## RÉCHAUFFEURS ET ÉCHANGEURS DE TEMPÉRATURE

Comme on l'a vu, la chaleur de réaction dans l'oxydation de l'anhydride sulfureux dilué à 6 ou 7 o/o n'est pas suffisante pour élever les gaz à 450°, température optima de la catalyse, quand ils arrivent froids sur le catalyseur. Il faut donc obligatoirement échauffer les gaz au préalable, soit à l'aide d'échangeurs de température, soit d'un foyer extérieur, soit par une combinaison des deux procédés. L'économie de charbon qui résulte de l'emploi d'un échangeur acquiert une importance considérable par ce temps de cherté du combustible, et sa réalisation au maximum est un des facteurs les plus efficaces de l'abaissement du prix de revient. Il suffit pour s'en rendre compte de songer que certains réchauffeurs usent souvent 150 kilogrammes et plus de charbon à la tonne de  $\text{SO}^3$  formé, et que certaines usines qui chauffent directement les fours de contact dépensent même 180 kilogrammes.

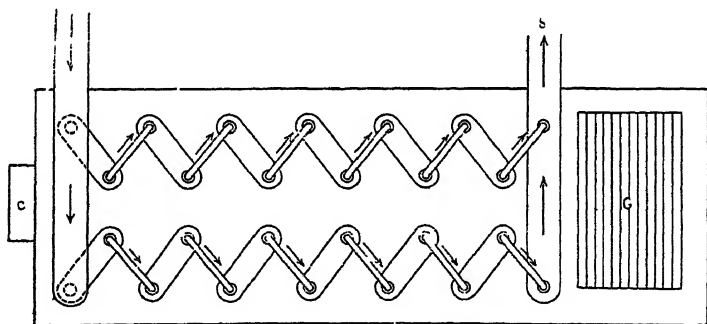


Fig. 205

Dans les installations anciennes, où l'on ne récupère pas la chaleur de réaction, les réchauffeurs sont de grande dimension.

Pour un four de contact utilisant de 8 à 10 tonnes de pyrite par jour, on emploiera par exemple, deux réchauffeurs en parallèle, chacun formé de deux jeux d'orgue identiques, constitués par 7 tubes de fonte en forme d'U renversé, de 2 m 70 de haut sur 0 m. 18 de diamètre (fig. 205). Ces tubes sont reliés à leur base par des boîtes de connexion en fonte, recouvertes d'une couche de sable pour protéger le joint, ce qui limite à 36 mètres environ la longueur de chauffe utile ; les gaz y séjournent de 8 à 10 secondes.

Deux jeux d'orgue constituant l'un des deux réchauffeurs sont logés dans une chambre de briques, de 5 à 6 mètres de long sur 1 m. 5 à 2 mètres de large et 3 mètres de haut, chauffée à un bout par une grille G de 1,50 sur 1,25. Les gaz à réchauffer circulent naturellement dans les tubes en sens inverse des flammes du foyer ; ils entrent par O et sortent par S, tandis que les gaz chauds du foyer sortent par la cheminée C.

La seule difficulté dans la surveillance de cet appareil consiste à éviter les brûlures de tubes au voisinage de la grille, surtout quand on coupe la circulation des gaz sulfureux.

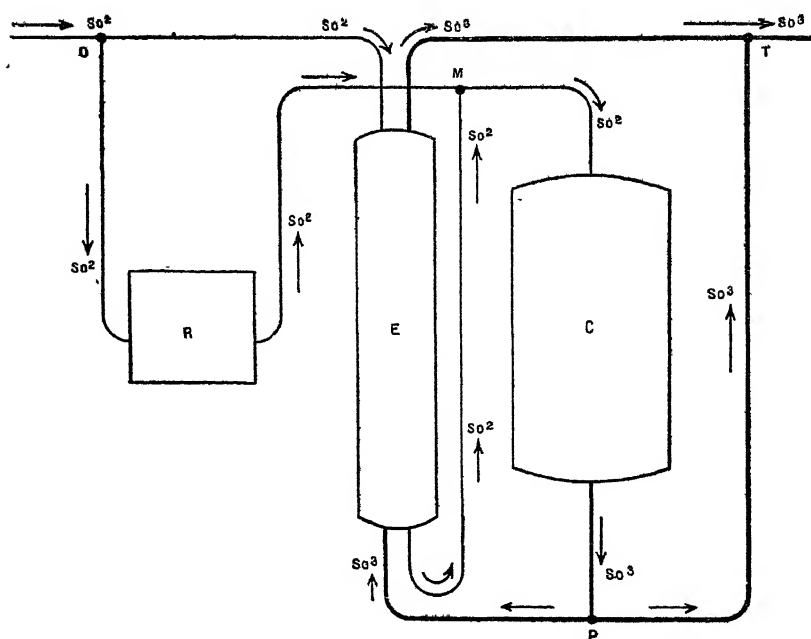


Fig. 206.

Les échangeurs de température sont en général multitubulaires, au nombre d'un ou deux par contact, en série sur les fours, en parallèle ou en série entre eux. On les calorifuge soigneusement à l'extérieur. Quand ils sont bien conçus, on peut arriver à les employer seuls, sans réchauffeur en marche normale, comme il arrive pour le réchauffeur du type Audianne, constitué par 400 tubes de fer de 6 mètres de long contenus dans un cylindre de 6 m. 50 de long et 0 m. 80 de diamètre.

Quand on combine les échangeurs avec les réchauffeurs, on peut employer le montage schématisé dans la figure 206. Les gaz des fours

à pyrite arrivent en O, un robinet R<sub>2</sub> permet de régler les fractions qui se répartiront entre le réchauffeur R et l'échangeur E avant de confluer en M à l'entrée du four de contact C. Un deuxième robinet R<sub>3</sub> réglera les fractions de gaz catalysés qui retourneront à partir de P à l'échangeur, ou qui seront lâchées directement avant de se remélanger en T pour sortir par S vers les appareils d'absorption.

Il faut veiller à l'attaque des tubes au voisinage des points d'arrivée des gaz froids; des condensations d'oléum peuvent s'y produire et sont particulièrement dangereuses avec des échangeurs construits en métal trop doux ou souillés de restes de scorie.

### ABSORPTION DE L'ANHYDRIDE SULFURIQUE

Les vapeurs diluées d'anhydride sulfurique sont transformées en oléum par absorption méthodique dans l'acide sulfurique concentré. Les gaz provenant des fours de contact circulent à cet effet à la rencontre d'acides qui se transforment en oléums de plus en plus riches, que l'on soutire généralement dès qu'ils contiennent 20 à 25 o/o de SO<sub>3</sub>.

En chaque point du circuit, la limite de l'absorption est fixée par la tension maxima de l'oléum en SO<sub>3</sub> à la température correspondante. Le tableau ci-joint donne les valeurs de cette tension en millimètres de mercure (les chiffres entre parenthèses sont extrapolés) pour les oléums de divers titres.

Temp.	20 o/o	30 o/o	40 o/o	70 o/o	100 o/o
35°	(5)	(15)	(35)	(140)	304
40°	(8)	23	57	286	495
45°	(15)	38	95	438	668
50°	(32)	76	134	590	912
60°	(65)	153	209	1064	1408
70°	(105)	209	304	1558	2070
80°	(150)	304	437	2356	3040
90°	—	403	628	3344	4484
100°	—	556	836	4560	—

Ainsi, avec des gaz à 7 o/o de SO<sub>3</sub> en volume, correspondant à une tension partielle de 53 millimètres, un oléum à 20 o/o dont la température est de 40 ou 50°, c'est-à-dire dont la tension en SO<sub>3</sub> est de 8 ou 32 millimètres, ne peut absorber qu'une fraction de l'anhydride de l'atmosphère en contact, soit, suivant la température :

$$100 \frac{53 - 8}{53} = 85 \text{ o/o} \text{ ou } 100 \frac{53 - 32}{53} = 40 \text{ o/o}.$$

Il sera donc nécessaire de refroidir les gaz avant de les soumettre à l'absorption.

En fin d'opération, au moment où les gaz ne contiennent plus que des traces d'anhydride, il est indispensable d'employer un acide de pouvoir absorbant maximum. Or, comme on l'a vu, l'acide à 100 o/o est dissocié en  $\text{SO}^3$  et  $\text{SO}^4\text{H}^2, \text{H}^2\text{O}$ , Il possède une tension notable de  $\text{SO}^3$ . D'autre part, un acide un peu dilué émet de la vapeur d'eau qui donne lieu à un brouillard d'acide extrêmement difficile à condenser. L'emploi d'un acide à 98 o/o (pratiquement à 95-99 o/o) permet d'éviter suffisamment les inconvénients précédents et donne la meilleure absorption. C'est d'ailleurs l'acide à tension de vapeur minima.

Les acides de queue devront donc être constamment redilués pour être maintenus au titre de 98 o/o, de sorte que l'on devra finalement alimenter les batteries d'absorption à l'aide d'un acide concentré d'un titre un peu inférieur au titre optimum.

*Appareils d'absorption.* — On peut ramener les appareils d'absorption à deux types principaux : les appareils à léchage, dans lesquels les gaz circulent lentement au contact d'un bain d'acide ou d'oléum, et les appareils à barbotage, souvent plus puissants, dans lesquels les gaz finement divisés traversent les liquides absorbants. Pour des raisons de plus facile construction, les premiers sont cependant les plus employés, mais il paraît probable que des colonnes à anneaux de Raschig donneraient des résultats encore supérieurs aux autres dispositifs.

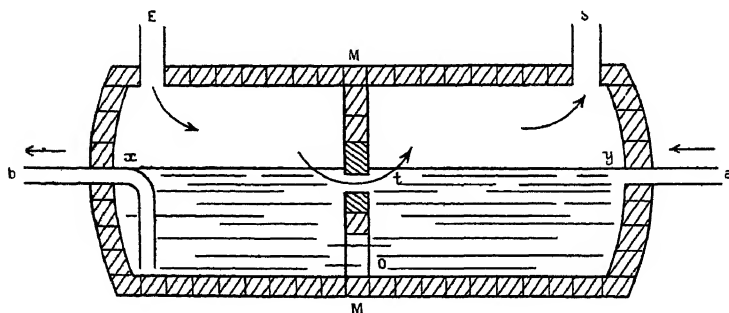


Fig. 207

On termine généralement les batteries d'absorption par des appareils verticaux à arrosage, pour capter les dernières traces de  $\text{SO}^3$ .

On notera tout de suite qu'à partir des fours de contact, toutes les canalisations sont en acier, la fonte se fendant facilement par suite de l'attaque par l'anhydride sulfurique.

Le type le plus simple d'appareil lècheur est constitué par un cylindre horizontal en tôle d'acier, de 6 mètres de long et 1 m. 50 de diamètre, revêtu intérieurement de briques céramiques inattaquables, de 8 centimètres d'épaisseur (fig. 207). Les gaz y sont amenés à une extrémité E par une tubulure de 30 centimètres pour en sortir par l'autre bout, en S. L'acide amené en *a* par une conduite de 10 centimètres, sort en *b* par le jeu d'un tube plongeur; une vanne en règle le débit et des niveaux renseignent sur le degré de remplissage.

Pour faciliter le contact, une murette M de 25 centimètres d'épaisseur en volvic coupe l'absorbeur en son milieu. Cette cloison est perforée à sa base d'une large ouverture de 30 centimètres de rayon, en son centre d'une série de trous *t*. On emploie suivant le cas, soit 3 files horizontales de 26 trous de 3 centimètres de diamètre, soit 3 groupes de trous en forme de losange (fig. 208)

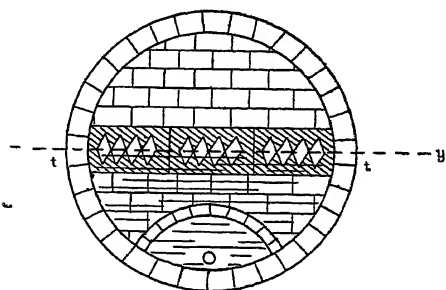


Fig 208

dont les diagonales ont respectivement 11 et 8 centimètres de longueur. L'acide arrivant jusqu'au niveau *xy*, les gaz sont obligés de déprimer le liquide pour passer à travers la cloison médiane, et l'absorption en est facilitée. Le trou de communication O permet le brassage et la circulation des acides

*Appareils à barbotage.* — Ces appareils comportent essentiellement un tube d'amenée pour les gaz, perforé de nombreux trous et plongé dans le bain absorbant. A cause de leur puissance, il est nécessaire d'y refroidir l'oléum, soit par circulation d'eau autour de la cuve, soit par circulation d'eau dans des tubes traversant tout le liquide.

Parmi les plus répandus, nous citerons d'abord l'absorbeur dit à barbotage intensif.

Constitué par un cylindre horizontal en acier, de 1 m. 60 de diamètre et 5 m. 50 de long, rempli jusqu'à l'axe par de l'acide, il est alimenté en *a* et vidé par trop-plein *b* (fig. 209). Un tube horizontal H de 30 centimètres de diamètre et dont la génératrice supérieure est immergée à 10 centimètres du niveau du liquide acide, sert à l'arrivée des gaz qui sortent à une extrémité par la tubulure S. La moitié supérieure du tube H est perforée de trous de 3 millimètres de diamètre, au nombre de 2000 environ au mètre courant.

Le refroidissement est assuré par quatre tubes d'acier genre Field,  $r$ , traversant tout le liquide parallèlement à l'axe, et qui sont constitués

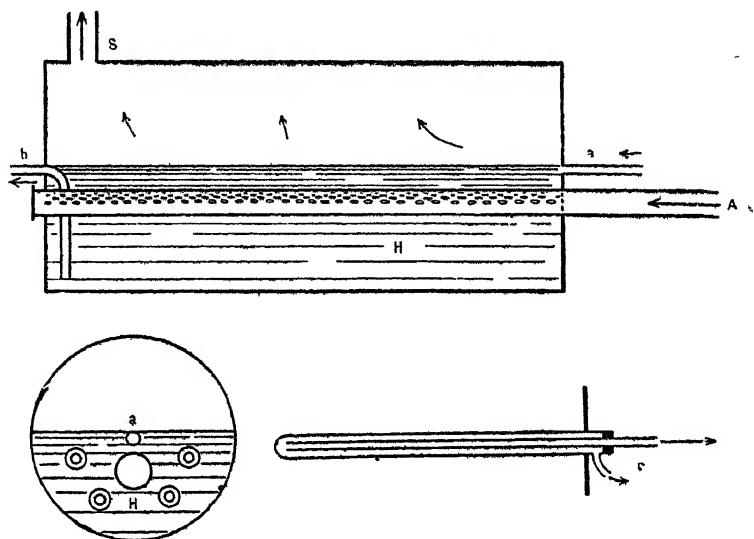


Fig. 209

par deux tubes concentriques, le liquide arrivant par l'espace annulaire et sortant par le tube central. Ces appareils ont, toutes choses

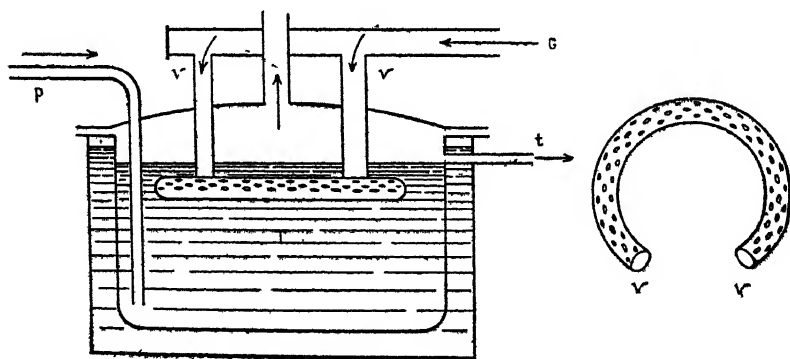


Fig. 210.

égales, un pouvoir absorbant double ou triple des appareils à l'échange précédemment décrits.

Dans le même ordre d'idées, la Compagnie Asturienne des Mines a utilisé un barboteur à tore, dans lequel le tube d'amenée des gaz est

un tube perforé présentant la forme des  $3/4$  d'un tore, dont l'axe serait placé verticalement, la réfrigération est assurée par circulation d'eau froide autour de la cuve.

Réduit à l'essentiel, l'appareil se compose d'une cuve cylindrique à axe vertical de 2 m. 70 de diamètre et 1 m. 70 de haut, complètement entouré d'une double enveloppe laissant 8 centimètres d'intervalle et dans laquelle circule de l'eau (fig. 210).

Le gaz, amené par une conduite de 30 centimètres G, est distribué par deux raccords verticaux aux extrémités du tore coupé T, et en sortent à 15-20 centimètres au-dessous de la surface du liquide. L'acide est amené par un tube plongeur *p* et sort par un trop-plein *t*.

Enfin les absorbeurs Tentelw utilisent le principe du barbotage dans un dispositif à colonne, à épuisement méthodique des gaz. Ces appareils sont constitués par l'empilement d'une série d'éléments presque identiques entre eux, généralement au nombre de trois (fig. 211). Le fond de l'élément se soulève en forme de cheminée *c* pour laisser passer les gaz, et il est coiffé d'un dôme reposant sur une cornière circulaire fixée aux parois latérales. Sur tout le pourtour inférieur du dôme des trous sont percés pour permettre le passage des gaz refoulés sous le dôme par la cheminée *c*.

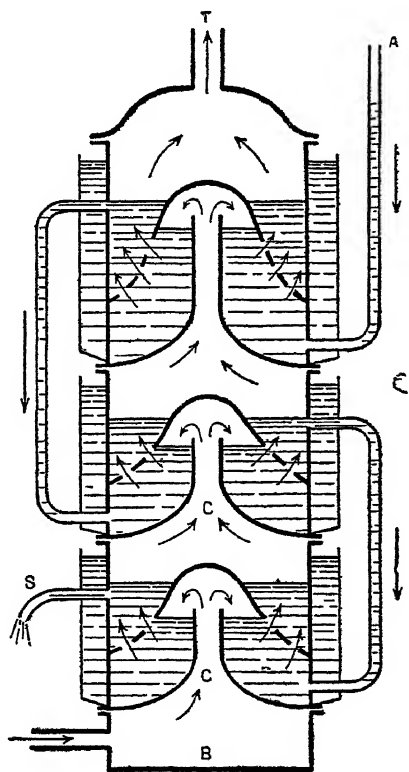


Fig. 211.

Chaque segment porte un peu au-dessous du sommet du dôme un trop-plein *t* relié par un tube à la base de l'élément inférieur; il est entouré d'une caisse de tôle parcourue par un courant d'eau qui en assure le refroidissement; la direction des filets gazeux, ramenant sans cesse le liquide vers les parois latérales refroidies, facilite d'ailleurs les échanges.

Enfin une boîte à gaz B et un couvercle muni d'une tubulure de sortie T permettent le raccord de l'appareil à la canalisation.

L'acide circule lentement de A en S, de l'élément supérieur à l'élément inférieur, et s'enrichit petit à petit au contact de vapeurs plus concentrées en  $\text{SO}^3$ . On remarquera le dernier segment, plus élevé, et

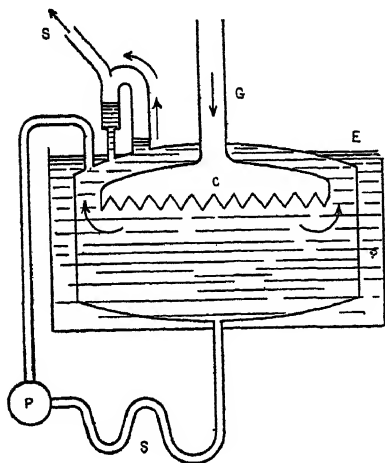


Fig. 212.

sa cloche plus enfoncée dans le liquide de façon à assurer l'absorption complète des dernières traces d'anhydride.

Dans l'installation du procédé Tentelaw à Ludwigshafen, où l'on prépare, non pas l'oléum, mais de l'acide à 98 o/o, on emploie des appareils inspirés du même principe. Le gaz est amené en G par une cloche de 3 m. 25 de diamètre, à bords crénelés, dans un bain d'acide, pour sortir en S. Le liquide est contenu dans une cuve d'acier de 3 m. 50 de diamètre et 2 mètres de haut, entièrement remplie d'acide,

refroidie extérieurement par un bain d'eau courante E, tandis que l'acide lui-même est mis en circulation par une pompe P à travers un serpentin extérieur S plongé dans l'eau (fig. 212). On alimente avec de l'acide à 60° B<sup>é</sup>.

*Ateliers d'absorption.* — Pour que l'absorption des gaz sortis des fours de contact donne son plein effet, il faut, comme nous l'avons vu plus haut, les refroidir avant leur arrivée dans les absorbeurs

Au sortir des contacts, les gaz sont donc reçus dans des refroidisseurs, vastes cylindres d'acier immergés dans l'eau lentement renouvelée (2 à 3 m<sup>3</sup> à l'heure) ayant les mêmes dimensions que les appareils d'absorption à léchage. Les gaz y sont ramenés à une température inférieure à 100°, mais laissés au-dessus de 45-50° pour réduire au minimum les condensations d'oléum ; un cylindre de 6 mètres suffit par four de contact.

Dans le même ordre d'idées, on doit retenir les dernières traces d'anhydride en queue d'absorption en multipliant les surfaces de contact entre les gaz et l'acide sulfurique. Aussi complète-t-on généralement les batteries d'absorption à léchage ou à barbotage par un ou deux absorbeurs verticaux de 6 m. 50 de haut et 1 mètre à 1 m. 50

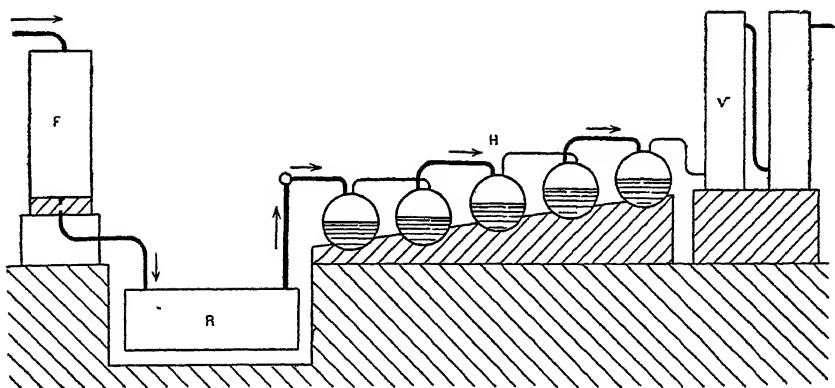


Fig. 213.

dé diamètre, que l'on remplit de silex de grosseur décroissante depuis le bas jusqu'en haut. En bonne marche, 96 à 97 o/o de l'oléum sont retenus dans les absorbeurs ordinaires, 2 à 3 o/o dans les verticaux, 1 o/o de la production est perdu dans l'atmosphère, avec l'anhydride sulfureux non oxydé.

L'organisation d'un élément d'absorption (fig 213) généralement calculé pour capter la production de deux fours de contact F doit dès lors comporter : 1<sup>o</sup> deux refroidisseurs R, 2<sup>o</sup> trois à cinq absorbeurs à léchage H mis en série, 3<sup>o</sup> deux absorbeurs verticaux en série V.

On peut remplacer les absorbeurs à léchage par deux absorbeurs à barbotage intensif; ou bien encore recevoir les gaz de chaque four dans un

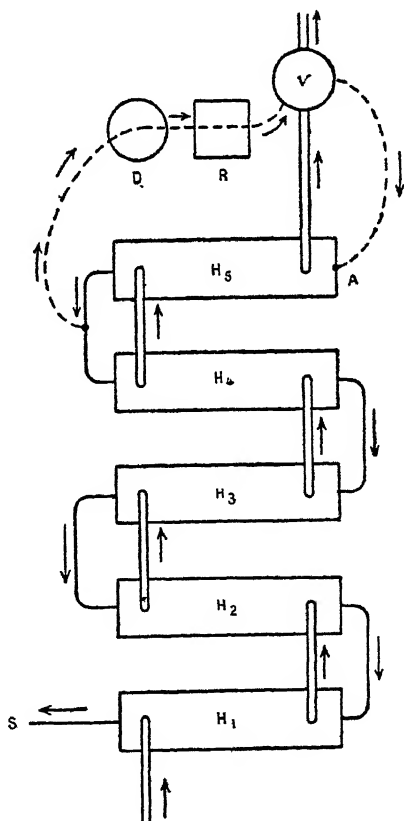


Fig. 214.

refroidisseur suivi d'un absorbeur à tore, et achever d'absorber les gaz résiduels de l'ensemble dans un nouvel absorbeur à tore, suivi de deux absorbeurs verticaux.

L'acide à 98 o/o est amené en A au dernier absorbeur horizontal H<sup>5</sup> (fig. 214) et circule par les tuyautages (en simple trait) qui lui font parcourir toute la série des absorbeurs horizontaux H<sup>5</sup>, H<sup>4</sup>, ..., H<sup>1</sup> en sens contraire du circuit des gaz (traits doubles). On soutire l'oléum en S.

Le titre de l'acide du dernier absorbeur horizontal H<sup>5</sup> et des absorbeurs verticaux V est maintenu constant par apport d'eau soit sous forme d'acide des colonnes de séchage, soit sous forme d'acide provenant de l'extérieur, soit en nature. L'acide enrichi en H<sup>5</sup> est prélevé sur le raccord de H<sup>4</sup> et H<sup>5</sup> (traits interrompus), renvoyé à une cuve de dilution D suivie d'un réfrigérant R et retourne à l'absorbeur H<sup>5</sup> après avoir arrosé les absorbeurs verticaux. L'accroissement de volume déterminé par la dilution alimente les trop-pleins reliant toute la file des absorbeurs.

Dans les installations récentes on tend à diminuer le nombre des absorbeurs horizontaux et même à les remplacer par des colonnes verticales à remplissage incoordonné comme les anneaux de Raschig. On simplifie alors considérablement l'exploitation du procédé, mais il faut réaliser une réfrigération très active des acides de circulation qui servent à l'arrosage continu des colonnes.

---

## INDUSTRIE DE L'ACIDE SULFURIQUE ORDINAIRE

### FABRICATION PAR LE PROCÉDÉ DES CHAMBRES

L'oxydation catalytique de l'anhydride sulfureux en présence d'oxydes de l'azote exige, contrairement à la fabrication de l'oléum, une proportion considérable d'eau, qu'on évalue à 2 kg. 4 environ par kilogramme de soufre transformé. Elle ne livre donc qu'un acide faible, titrant environ 65 o/o de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ .

On donne souvent à cet acide le nom d'acide des chambres, par suite de la réalisation de cette fabrication dans de vastes chambres de plomb, bien que des variantes récentes aient parfois remplacé ces appareils par des tours de plomb de forme variable, ou même des tours construites de matériaux céramiques.

Sous sa forme essentielle, le procédé des chambres consiste dans la filiation des opérations suivantes .

1° Le gaz sulfureux produit par la combustion du soufre ou des pyrites est envoyé dans un premier organe, dit tour de Glover, rempli de garnissages arrosés d'acide des chambres et d'acide plus concentré ayant servi à récupérer les vapeurs nitreuses en queue. C'est souvent au sommet de la tour de Glover que l'on rajoute l'acide nitrique destiné à compenser les pertes du catalyseur, quand on n'a pas envoyé cet acide en vapeur dans la conduite amenant l'anhydride sulfureux des fours de grillage, ou à l'état de gaz nitreux provenant de la combustion catalytique de l'ammoniac.

La tour de Glover refroidit les gaz qui la traversent, l'acide d'arrosage s'y concentre jusqu'à titrer 78 o/o de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  (acide à 60° Bé) et il perd en même temps tous les dérivés nitreux qu'il pouvait contenir et qui rentrent ainsi dans le cycle des réactions normales ; comme nous le verrons enfin, la tour de Glover fonctionne déjà comme les chambres de plomb dans sa partie froide et transforme une partie du gaz sulfureux en acide sulfurique.

2° Les gaz refroidis au-dessous de 100°, constitués par un mélange d'anhydride sulfureux, d'air en excès, de vapeur d'eau et de vapeurs

nitreuses, entrent alors dans les chambres de plomb où se fait l'élaboration de la majeure partie de l'acide sulfurique. Ils y rencontrent des jets de vapeur ou d'eau pulvérisée qui abaissent le titre de l'acide final aux environs de 50 à 55° B<sup>é</sup> (62,5 à 70 o/o de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ ).

3° Les gaz, presque débarrassés de l'anhydride sulfureux, contiennent au sortir des chambres la presque totalité des produits nitreux qui ont catalysé la réaction, mélangés d'un excès d'azote et d'oxygène.

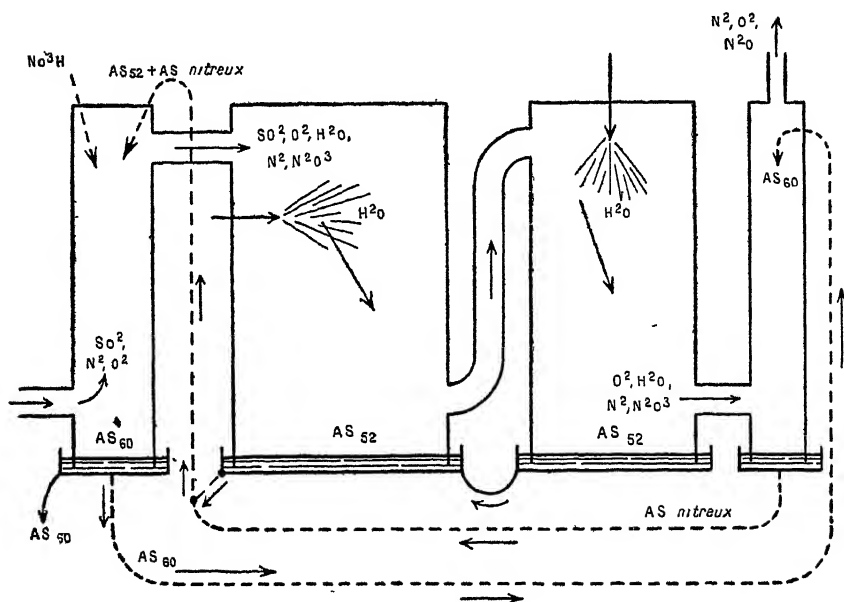


Fig. 215

Avant de les évacuer dans l'atmosphère, on récupère le catalyseur par dissolution dans l'acide sulfurique concentré venant du Glover. Les gaz passent pour cela dans une ou deux tours en série, dites tours de Gay-Lussac, remplies de garnissages arrosés par de l'acide à 60° B<sup>é</sup> ; le liquide retourne au Glover, comme on l'a vu précédemment.

La figure 215 donne une idée schématisée de ce procédé de fabrication.

### MÉCANISME DE LA CATALYSE

Il semblerait que l'on ait quelques indications assez précises sur les réactions intermédiaires de la transformation catalytique du gaz sulfureux en acide sulfurique ; contrairement à ce qui se passe proba-

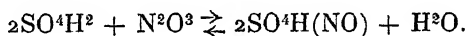
blement dans l'industrie de l'oléum, ces réactions successives ne se produiraient pas à la même place

Pour exposer la théorie qui nous paraît la plus vraisemblable, nous examinerons d'abord quelques réactions possibles entre les constituants gazeux ou liquides de l'atmosphère des chambres, en insistant particulièrement sur l'influence des températures et des concentrations.

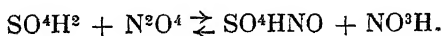
La réaction mutuelle des composés oxygénés de l'azote et du soufre aboutit par des voies diverses à la formation de sulfate acide de nitrosyle  $\text{SO}^4\text{H}(\text{NO})$ , ou cristaux des chambres de plomb.

Comme nous l'avons déjà vu à propos de l'industrie de l'acide nitrique, un mélange d'oxydes d'azote (autres que le protoxyde) et d'oxygène se comporte au début vis-à-vis des absorbants comme une atmosphère d'anhydride azoteux. Tant que la moitié du bioxyde n'est pas transformée en peroxyde, il en est ainsi, car la faible proportion d'anhydride  $\text{N}^2\text{O}^3$  compatible avec les conditions de l'expérience se reforme avec une extrême rapidité au fur et à mesure que la portion préexistante est absorbée. Quand l'oxydation du protoxyde en a transformé plus de la moitié en peroxyde, l'excès de ce dernier s'absorbe directement, et l'atmosphère se comporte vis-à-vis des absorbants comme un mélange d'anhydride azoteux et de peroxyde d'azote.

Or l'acide sulfurique absorbe l'anhydride azoteux avec une extrême rapidité, en produisant du sulfate acide de nitrosyle, suivant la réaction réversible :



Quant au peroxyde d'azote, qui se comporte sous sa forme polymérisée  $\text{N}^2\text{O}^4$  comme un anhydride azoteux-azotique, il doit donner à la fois le sulfate acide de nitrosyle, conformément à l'équation précédente, et l'acide azotique :

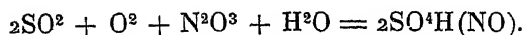


Quand le liquide s'enrichit en acide nitrique, ce dernier permet la dissolution en nature du peroxyde.

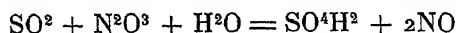
Comme en atmosphère diluée la proportion de peroxyde polymérisée  $\text{N}^2\text{O}^4$  est toujours faible, surtout à chaud, on conçoit que l'absorption des vapeurs nitreuses soit plus particulièrement le résultat de la dissolution de l'anhydride azoteux.

Mais à côté de ces réactions, qui font intervenir l'acide sulfurique déjà tout formé, se produit une réaction indirectement génératrice d'acide sulfurique; c'est la réaction irréversible qui, en présence

d'oxygène et d'eau, transforme l'anhydride sulfureux en sulfate acide de nitrosyle :



L'acide sulfurique résultera, comme nous le verrons bientôt, de la décomposition de ce sulfate par l'eau, et même, si l'eau est en excès lors de la réaction précédente, on obtiendra directement l'acide sulfurique dans l'oxydation du gaz sulfureux par l'acide azoteux :



et il y aura remise en circulation de l'azote à l'état de bioxyde.

Les réactions réversibles précédentes évoluent dans un sens favorable à la production du sulfate acide de nitrosyle quand la concentration de l'acide est assez élevée et la température assez basse. Lunge (<sup>1</sup>), puis Sorel (<sup>2</sup>), ont montré en effet que ces solutions sulfuriques émettaient d'autant plus de produits nitreux que l'acide était plus concentré et la température plus forte.

Voici en effet, pour des titres variables, le poids en milligrammes de  $\text{N}^2\text{O}^3$  contenu par litre dans l'atmosphère qui les surmonte à différentes températures.

Densité de l'acide	Gr. de $\text{N}^2\text{O}^3$ au litre d'acide	Température	Mmgr. de $\text{N}^2\text{O}^3$ au litre de vapeur
1,791	28,4	41 <sup>0</sup> ,4	0,009
»	»	61,2	0,049
1,774	28,4	40,1	0,009
»	»	62,1	0,095
»	»	89,7	0,274
1,745	25,8	61,4	0,196
1,745	25,8	75	0,402
»	»	88,9	0,980
1,672	4,73	46	0,37
»	»	75	1,29
»	4,50	58	0,54

Densité de l'acide	Gr. de $N^2O^3$ au litre d'acide	Température	Mmgr. de $N^2O^3$ au litre de vapeur
»	4,64	90	2,72
1,642	14,65	28,1	2,00
»	»	42	4,58
»	»	63,4	21,73
»	»	75,8	56,58
1,624	10,0	90,1	36,44
»	10,79	88,9	40,39
1,606	11,76	91	64,38
1,597	1,79	90	11,77
»	12,50	89,9	109,15

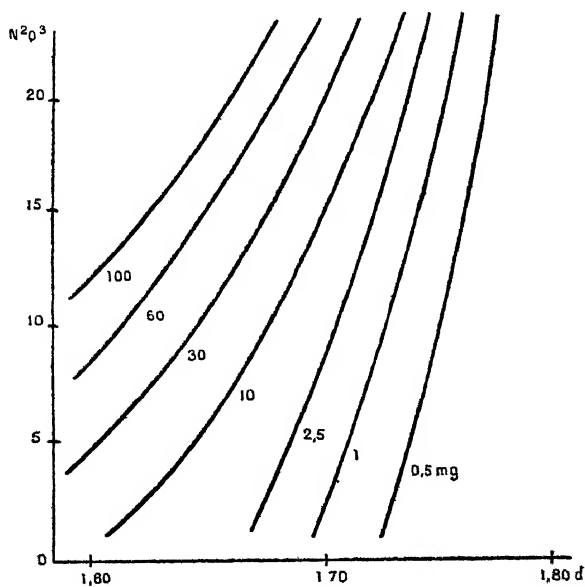


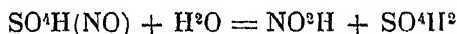
Fig. 216.

La figure 216 donne le réseau des « tensions de  $\text{N}^2\text{O}^3$  », en fonction de la densité des acides et de leur teneur en produits nitreux, pour la température de  $90^\circ$ . On voit combien la tension diminue quand la concentration de l'acide augmente, et combien alors est stable à chaud le sulfate acide de nitrosyle, même lorsque sa proportion dans l'acide est élevée.

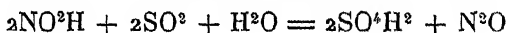
C'est cette décomposition par dilution et échauffement, et plus particulièrement par dilution, qui est la principale réaction génératrice d'acide sulfurique dans les chambres de plomb. Le phénomène se ferait en deux temps : formation irréversible de sulfate acide de nitrosyle aux dépens du gaz sulfureux, puis destruction du sulfate ainsi formé par voie réversible. On conçoit donc que ces deux phases ne puissent s'effectuer au même endroit; elles ne sont donc pas pratiquement simultanées dans le temps et dans l'espace, comme c'est probablement le cas pour beaucoup d'autres réactions catalytiques intermédiaires. Nous reviendrons plus tard sur ce point.

Dans les chambres de plomb, les réactions destructrices du sulfate acide de nitrosyle s'effectuent en présence de gaz sulfureux, réducteur puissant qui est capable de donner lieu à des réactions parasites défavorables.

Tandis que la dilution pure et simple d'un acide chargé de sulfate acide de nitrosyle libère tout l'azote de celui-ci sous forme réutilisable :



l'action réductrice du gaz sulfureux sur l'acide azoteux peut transformer celui-ci non seulement en bioxyde, mais encore en protoxyde d'azote :



et la réaction peut même aller jusqu'à l'azote quand l'acide est faible, la température élevée et le gaz sulfureux concentré.

Sous forme de protoxyde et d'azote, le catalyseur nitreux initial est inutilisable et c'est de cette façon que se perd la majeure partie de l'azote combiné introduit dans les chambres.

*Influence des facteurs physiques et mécaniques.* — Si l'on excepte Raschig, qui fait intervenir dans sa théorie des composés intermédiaires hypothétiques, presque tous les auteurs qui se sont occupés des chambres de plomb, font jouer le rôle essentiel au sulfate acide de nitrosyle, imitant en cela Davy, qui, le premier, lui attribua le rôle essentiel. Mais c'est Sorel <sup>(3)</sup> qui précisa les conditions de formation et de destruction de ce composé dans les chambres. Nous allons exposer ses idées en les modifiant quelque peu, à la lumière de

la théorie déjà faite de l'absorption des vapeurs nitreuses dans l'industrie de l'acide nitrique synthétique.

Une constatation expérimentale surprend au premier abord, lorsqu'on étudie la vitesse de disparition du gaz sulfureux dans les chambres.

Quelle que soit l'allure de celles-ci, lente ou intensive, la disparition du gaz sulfureux se fait par à-coups assez brusques, localisés au voisinage de la tête de chaque chambre.

Ainsi, avec trois chambres en série, dont les longueurs étaient respectivement 55 o/o, 30 o/o et 15 o/o de la longueur totale  $L$ , on trouvait pour deux régimes de marche (rendements de 99,6 et 96,3 o/o) les proportions suivantes de gaz sulfureux transformés au bout du parcours  $l$ .

Chambres	$l$	$\rho = 99,6 \text{ o/o}$	$\rho = 96,3 \text{ o/o}$
Milieu de la 1 <sup>re</sup> . . .	0,275 $L$	$\frac{0}{75}$	$\frac{0}{74}$
Début de la 2 <sup>e</sup> . .	0,55 $L$	76	74,5
Milieu de la 2 <sup>e</sup> . . . .	0,71 $L$	94,7	85,5
Début de la 3 <sup>e</sup> . . . .	0,85 $L$	95	89,25
Queue de la 3 <sup>e</sup> . . . .	$L$	99,6	96,3

Lunge et Naef (<sup>1</sup>), à qui on doit ces expériences, trouvaient donc que la seconde moitié de chaque chambre était inactive et que la réaction ne reprenait qu'après le passage des gaz dans les conduites de jonction des appareils.

On aurait dû s'attendre à une transformation continue, à allure exponentielle ou hyperbolique, si tous les facteurs du phénomène étaient restés constants en chaque point du circuit.

La baisse de concentration —  $d\sigma$  de l'anhydride sulfureux, par transformation en acide le long du parcours  $dl$ , est en effet une fonction de cette concentration et l'on peut écrire :

$$d\sigma = -K\sigma^n dl.$$

1° Si  $n = 1$ , on a :

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = -K dl$$

d'où

$$\log_a \sigma = -K \log_e l + C$$

avec la condition limite tenant compte de la perte  $\varpi$  en queue :

$$\log_e \varpi = -K \log_e L + C$$

d'où .

$$\frac{\sigma}{\varpi} = \left(\frac{l}{L}\right)^{-K}$$

qui exprime la chute exponentielle du titre et par suite la montée exponentielle du rendement :

2° Si  $n \neq 1$ , on a :

$$\frac{d\sigma}{\sigma^n} = -K dl.$$

$$\frac{1}{n-1} \cdot \frac{1}{\sigma^{n-1}} = -Kl$$

avec la condition analogue en queue :

$$\frac{1}{n-1} \cdot \frac{1}{\varpi^{n-1}} = -KL$$

d'où finalement :

$$\sigma^{n-1} \cdot l = \varpi^{n-1} \cdot L$$

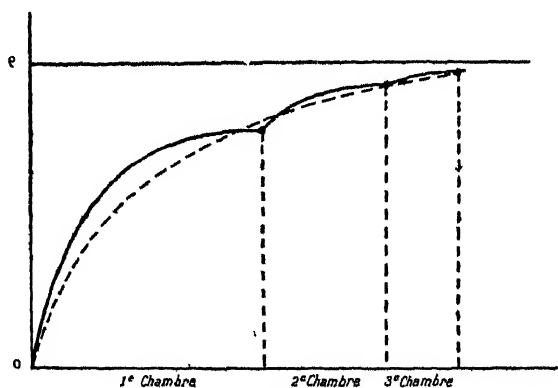


Fig. 217.

qui exprime une variation hyperbolique du rendement de transformation.

Si l'on porte en abscisses les parcours, en ordonnée les chiffres expérimentaux de Lunge et Naef, la courbe du rendement présente des paliers avant l'entrée dans chaque nouvelle chambre; elle s'écarte nettement de la courbe continue théorique, reliant les points figuratifs des conditions d'entrée et de sortie des gaz (fig. 217).

Nous sommes donc amenés à chercher le facteur ou les facteurs de cette perturbation.

Tout d'abord, il est à remarquer que les gaz passant dans les chambres sont soumis à des mouvements de convection intenses mais assez bien coordonnés. Chose remarquable, ce brassage continu a pour résultat de maintenir sensiblement constante la composition de la partie gazeuse de l'atmosphère interne dans une tranche perpendiculaire au sens de déplacement général des gaz. Mac Tear et Lunge n'ont guère trouvé que des écarts de 1 o/o au plus entre les concentrations des différents constituants gazeux, avec une légère prédominance du gaz sulfureux et de l'oxygène au centre, les vapeurs nitreuses étant un peu plus abondantes au voisinage des parois.

Par contre, Sorel a constaté qu'il n'y avait pas d'uniformité thermique dans les chambres, non seulement quand on fait des sondages en des points alignés dans le sens de déplacement général des gaz, mais encore quand on examine une tranche perpendiculaire à ce déplacement.

Dans une chambre de 45 mètres de long et 7 mètres de large, laissant 6 m. 50 d'espace libre au-dessus du bain acide, il a trouvé en régime normal les températures suivantes .

En profondeur, à partir du ciel	A 1 m. 50 de la tête		A 11 m. 50 de la tête		A 21 m. 50 de la tête	
	Au centre	A 0,50 des parois	Au centre	A 0,50 des parois	Au centre	A 0,50 des parois
0 m. 50	86°0	76°0	79°5	90°0	74°0	85°0
3 m. 50	86,0	81,0	89,5	88,5	86,0	85,0
6 m.	85,5	83,0	82,0	83,0	84,0	82,0
6 m. 15	84,0	79,0	85,5	85,5	84,0	79,5

la température moyenne à la paroi même était de 68°. Si l'on trace les courbes isothermes dans le plan de symétrie longitudinal et dans les 3 sections transverses étudiées, on obtient respectivement les courbes des figures 218 et 219 tracées de 5° en 5° par traits pleins. L'isotherme de 83° étant en pointillé.

Dans la première moitié des chambres qui travaille seule il y a donc deux véritables jets de gaz chauds, partant du centre, qui vont buter dans les angles supérieurs en produisant deux couples de remous.

L'un d'eux ramène vers le centre la nappe de gaz qui a léché le ciel de la chambre, l'autre, à parcours beaucoup plus long ramène les gaz

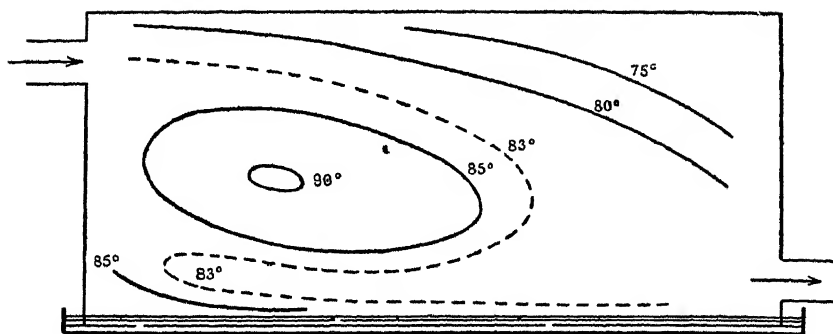


Fig. 218

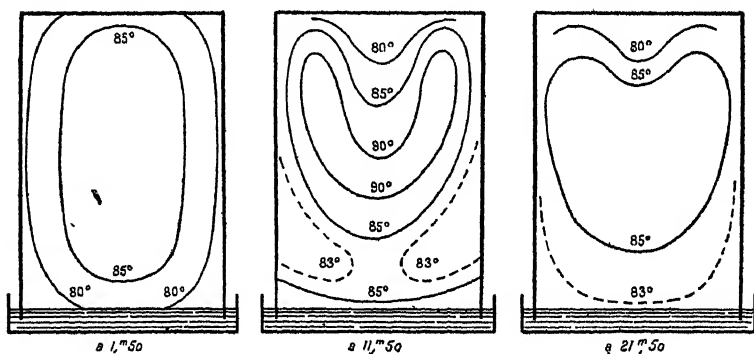


Fig. 219

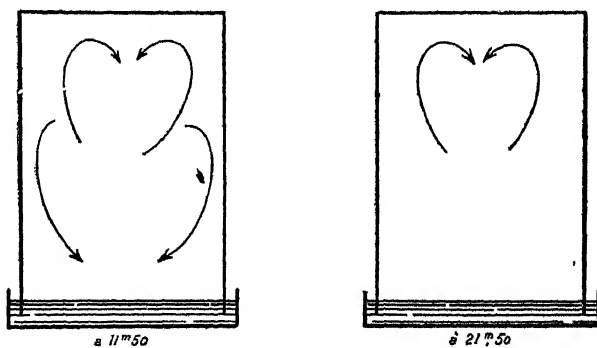


Fig. 220.

refroidis au contact des parois verticales jusqu'au contact du bain d'acide qui ferme le fond de la chambre de plomb (fig. 220).

Cette circulation intense est d'ailleurs nécessaire pour la dissipation vers l'extérieur de la chaleur produite par la réaction. En admettant en effet une transformation de 75 o/o du gaz sulfureux effectuée de façon adiabatique dans la première moitié de la première chambre, la température des gaz s'élèverait à 400° environ. Comme d'autre part les gaz partant du centre à 90° se refroidissent au contact des parois à 68°, soit de 22°, il faut admettre qu'ils décrivent au moins une vingtaine de spirales avant d'atteindre la moitié de la première chambre.

Nous allons voir que c'est cette alternance de réchauffements et de refroidissements qui permet l'établissement des réactions réversibles et irréversibles sur lesquelles nous avons basé l'explication de la catalyse.

Remarquons d'abord que l'acide sulfurique émet une quantité de vapeur d'eau d'autant plus forte qu'il est plus dilué. Le mètre cube d'air, en équilibre avec cet acide contient un poids de vapeur d'eau égal en grammes aux valeurs suivantes :

Degré Be	Températures					
	25°	40°	55°	75°	85°	90°
52	5,7	17,5	41,7	98,0	155,8	188,3
54	4,9	15,2	36,5	86,8	134,7	165,4
60	2,9	9,2	19,0	46,75	76,0	94,4
62	2,6	7,5	15,6	38,3	63,3	79,6

La présence de dérivés nitreux dissous ne change pas le sens du phénomène. Or, nous venons de voir que par suite du brassage des gaz, la composition d'une tranche de la veine gazeuse était uniforme; la tension de vapeur y est donc partout la même et comme la température n'y est pas uniforme, la composition du brouillard sulfurique qu'elle contient doit varier d'un point à un autre. Puisque la température est plus élevée au centre de l'appareil qu'au contact de la paroi, la concentration du brouillard acide au centre doit être maxima; si par exemple l'acide qui ruisselle à 68° C. sur les parois titre de 52° à 53° Be, le brouillard en suspension à 89° C. au centre doit titrer de 56° à 57° Be.

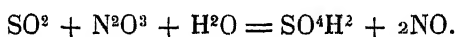
Suivons alors une goutte de brouillard sulfurique dans sa trajectoire spirale mise précédemment en évidence.

Partie concentrée et chaude de la région centrale, elle contient du sulfate de nitrosyle non dissocié, en arrivant au voisinage des parois, le refroidissement en atmosphère humide entraîne la dilution, le sulfate acide de nitrosyle est décomposé avec formation d'acide sulfurique et émission de vapeurs nitreuses. Si la goutte retourne dans la partie centrale, elle se réchauffe, se concentre, acquiert la propriété de redissoudre les vapeurs nitreuses à l'état de sulfate acide de nitrosyle et le cycle recommence. Le centre des chambres est donc une zone de formation de ce sulfate, les parois et le bain d'acide une zone de décomposition avec libération dans l'atmosphère de produits azotés.

Ce cycle sans cesse renouvelé serait stérile si la production du sulfate acide de nitrosyle n'était pas entretenue en grande partie par l'action du gaz sulfureux sur les vapeurs nitreuses humides :



réaction qui s'observe au centre. Il s'y ajoute, dans les parties froides où se localisent les acides plus dilués, l'oxydation directe du gaz sulfureux par l'acide nitreux :



C'est donc seulement au voisinage des parois ou à leur contact, au contact enfin du bain d'acide dilué par l'arrivée des liquides faibles des autres chambres que se fait la production effective et définitive de l'acide sulfurique, avec libération de l'acide azoteux dont une partie peut réagir sur le gaz sulfureux pour accroître la production directe d'acide.

Il ne faut donc pas s'étonner de constater un réchauffement au voisinage immédiat du bain d'acide et un relèvement du taux des vapeurs nitreuses dans les régions froides.

Quand on se déplace dans la chambre de plomb il arrive un moment, comme on l'a vu, où la production de l'acide sulfurique cesse. La cause n'en est pas seulement la baisse de concentration du gaz sulfureux, mais encore la diminution de l'activité de la circulation des gaz qui ne décrivent plus que l'un des couples de spirales déjà décrites et le moins intéressant (fig. 220). Enfin la température reste trop forte, à cause du mauvais rayonnement des chambres, la vapeur d'eau dilue l'acide qui ne se forme plus de façon abondante, et l'on atteint assez brusquement la dilution critique où le sulfate acide de nitrosyle ne peut plus se former.

Le passage d'une chambre à l'autre est précédé du contact des gaz avec la paroi de fond et les conduites de raccord, il y a donc refroidissement de l'ensemble et les réactions peuvent reprendre. D'ailleurs les oxydes de l'azote, réduits par le gaz sulfureux peuvent alors se réoxyder rapidement, comme on l'a vu à propos de l'acide nitrique.

On aurait donc ainsi l'explication complète des paliers de réaction, et des reprises au début de chaque chambre, explication applicable d'ailleurs, comme nous allons le voir, aux réactions du Glover et du Gay-Lussac. Tout récemment cependant, M. Graire <sup>(5)</sup> a crû pouvoir attribuer à des phénomènes d'équilibre seuls la production d'acide sulfurique dans les chambres.

### APPLICATION DE LA THÉORIE AU GLOVER ET AU GAY-LUSSAC

Les réactions du Glover sont en somme les mêmes que celles des chambres de plomb.

L'acide nitreux des Gay-Lussac est introduit froid à la partie supérieure, il s'écoule à la base vers 120°-130°, mais même si l'acide nitrique et les vapeurs nitreuses sont introduites dans les gaz à leur sortie des fours, leur tension est trop faible pour qu'il puisse en rester une quantité appréciable dans ces acides chauds, car leur concentration ne dépasse guère 62° Bé. L'acide concentré produit au Glover n'est donc pas nitreux.

Mais il n'en est pas tout à fait de même dans les parties supérieures de l'appareil.

Quand on envoie dans le Glover une quantité modérée d'acide provenant du Gay-Lussac, celui-ci s'hydrate rapidement sous l'action de la vapeur d'eau émise par les parties profondes surchauffées et il perd rapidement ses produits nitreux qui rentrent dans le cycle gazeux.

Quand au contraire, comme dans la plupart des installations modernes, on arrose abondamment le Gay-Lussac et par suite le Glover, à cause du plus grand roulement de produits nitreux nécessaire à la marche intensive des chambres, l'acide qui coule à la base du Glover est bien encore dénitré; mais cette dénitration s'effectue sur une plus grande hauteur dans l'appareil parce que l'acide reste plus longtemps concentré et plus froid.

Mais pendant tout le temps où l'acide moyennement concentré reste nitreux, il est capable de réagir sur le gaz sulfureux avec formation d'acide sulfurique. Le Glover, surtout dans les conditions actuelles de marche, est donc aussi un organe générateur d'acide, au même titre que les chambres, et il n'est pas rare de le voir contribuer pour 20 o/o à cette production.

La formation d'acide sulfurique absorbe sur place une portion notable de la vapeur d'eau émise par les parties profondes, de sorte que l'acide se dilue beaucoup moins dans le haut de la tour. Au total, il y a moins d'eau à évaporer et il n'est pas nécessaire d'accroître la hauteur pour augmenter l'effet du Glover. C'est donc plutôt en élargissant la tour que l'on agrandira la zone de production d'acide sulfurique.

Pour donner un exemple numérique, citons le cas d'un Glover de 3 mètres de diamètre et 9 mètres de haut, où la concentration s'effectuait sur 3 mètres à la partie inférieure, et la dénitrification sur les 6 mètres restants.

Le volume de la zone productrice d'acide sulfurique était donc d'environ 43 mètres cubes, réduits par les remplissages à  $\frac{3}{10} \times 43$ , soit sensiblement 13 mètres cubes.

Or ce Glover produisait facilement par jour 7 tonnes d'acide sulfurique, soit plus de 500 kilogrammes au mètre cube, car la partie supérieure, où la dénitrification était complète, ne travaillait pas comme chambre de plomb.

Cette production, cent fois supérieure à celle qu'aurait donné le même volume de chambres, s'explique surtout par l'effet de surface qui donnait lieu à la réaction prépondérante :



qu'on observe dans les chambres à la surface du bain acide.

Il y a peu de chose à ajouter pour expliquer le rôle du Gay-Lussac.

Les vapeurs nitreuses dégagées après catalyse par la décomposition du sulfate acide de nitrosyle, ne rencontrant plus dans la dernière chambre de gaz sulfureux à oxyder, sont entraînées par l'excès d'air et lavées à l'acide du Glover dans les tours de Gay-Lussac.

L'anhydride azoteux s'y dissout à l'état de sulfate acide de nitrosyle, quant au peroxyde d'azote en excès, trop dilué pour être notablement polymérisé, il ne se dissout souvent qu'incomplètement et une partie échappe dans l'atmosphère en formant le petit panache rouge qu'on observe en queue de presque toutes les installations d'acide sulfurique.

## BIBLIOGRAPHIE

- (<sup>1</sup>) LUNGE. — *Zeit. für angewandete Chemie*, p. 37 (1891).
- (<sup>2</sup>) et (<sup>3</sup>) SOREL. — *La grande industrie chimique minérale* (Gauthier-Villars, 1902).
- (<sup>4</sup>) LUNGE et NAEF. — *Chemical Industry*, p. 5 (1884).
- (<sup>5</sup>) GRAIRE, — *Comptes rendus*, t. CLXXIX, p. 897 (1924).

## DESCRIPTION DES CHAMBRES DE PLOMB ET DE LEURS ANNEXES

Nous allons donner une idée sommaire d'une installation d'acide sulfurique par le procédé des chambres, en faisant remarquer tout de suite que d'une usine à l'autre, même au sein d'une Société, on rencontre toujours des différences de détail, comme nous l'avons déjà vu à propos de la fabrication de l'acide nitrique.

### LE GLOVER

L'invention de Glover date de 1859, moment auquel commençait à se faire sentir le besoin d'une plus grande quantité d'acide sulfurique moyennement concentré. L'appareil lui permit de récupérer du même coup les vapeurs nitreuses dissoutes dans les acides du Gaz-Lussac qu'il fallait auparavant extraire à la vapeur; enfin, en même temps, il put refroidir beaucoup plus parfaitement les gaz des fours à pyrite avant leur introduction dans les chambres.

La construction d'une tour de Glover exige des précautions spéciales, tant à cause de la température élevée des gaz qui y pénètrent que de l'action corrosive des acides réchauffés qui y ruissellent

On évite tout inconvénient en garnissant extérieurement la tour d'une chemise de plomb refroidie par l'air, pour arrêter les suintements, et on pose tout l'appareil sur une cuvette de plomb pour recueillir les acides qui ont descendu les garnissages. En même temps, pour protéger la chemise extérieure contre l'afflux direct des gaz chauds, on dispose, à la partie inférieure au moins, un revêtement intérieur formé de blocs de lave de Volvic ou de briques « cuites en grès » inattaquables aux acides.

En principe, la hauteur utile d'une tour de Glover, c'est-à-dire la partie contenant les remplissages, ne dépasse pas 6 mètres, ce qui donne une hauteur totale de 8 mètres; il y a cependant quelques installations où l'on a doublé ces dimensions, sans grande utilité d'ail-

leurs, car si l'on veut que les gaz aient encore une température suffisante pour réagir dans les chambres, on est amené à refouler vers le haut les zones de basse température pour lesquelles le Glover travaille comme producteur d'acide, et par suite à en diminuer l'étendue.

On préfère actuellement élargir le Glover, pour y augmenter la production, et le dégagement corrélatif de chaleur amène à y faire passer une quantité beaucoup plus grande d'acide des chambres et d'acide du Gay-Lussac. Ce dernier peut être alors fortement arrosé au profit d'une récupération plus parfaite des oxydes de l'azote.

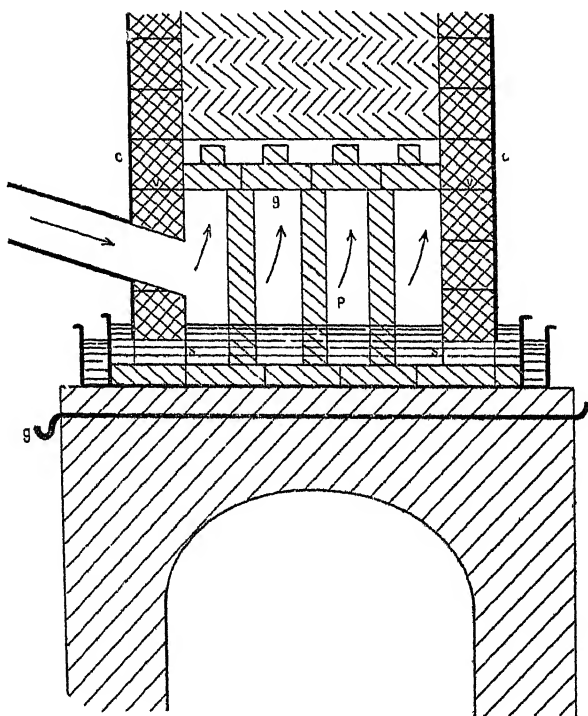


Fig. 221.

Il n'est pas rare de voir, dans les installations actuelles, des Glover dont la capacité atteint au moins 10 mètres cubes par tonne de soufre brûlée en 24 heures et dont la production atteint 25 o/o de l'acide total produit. On peut ainsi gagner sur le volume des chambres par amplification des tours de Glover.

On donne souvent aux appareils une forme cylindrique en France ; mais, en Amérique particulièrement, il n'est pas rare de rencontrer des Glover à base carrée, rectangulaire ou octogonale.

La tour est établie sur un massif de maçonnerie, généralement voûté pour faciliter la surveillance de la cuvette, et souvent une lame de plomb à gouttière *g* est intercalée dans les dernières assises de briques qui sont maçonnées au sable et au goudron (fig. 221).

On place sur ce socle une cuvette de plomb épais, de 18 à 25 millimètres qui recevra l'acide concentré et dénitré, on recouvre son fond d'une couche de briques ou de dalles de Volvic, puis on construit le revêtement intérieur du Glover sur cette base en ménageant des trous d'écoulement *s* pour l'acide. Ce revêtement est, en France, généralement formé de dalles de Volvic assemblées à mi-épaisseur ; il varie de 0 m. 55 — 0 m. 60 à la base jusqu'à 0 m. 25 à la dernière assise, celle-ci monte jusqu'aux trois quarts de la tour. On peut le remplacer par la même épaisseur de briques aussi peu calcaires que possible, très vitrifiées, que l'on pose à plat sans mortier.

La chemise de plomb *c* est formée de segments de 2 mètres de haut dont l'épaisseur atteint 10-12 millimètres pour les deux tranches inférieures, 8 millimètres pour la tranche médiane et 6 millimètres pour le dernier segment qui n'est plus protégé par le revêtement réfractaire et constitue à lui seul toute la paroi supérieure de la tour. Une charpente, posée sur le socle, entoure le Glover et soutient cette enveloppe qui est serrée en même temps par des cercles de fer.

Des rails *r* soutiennent le ciel, constitué par une plaque de plomb

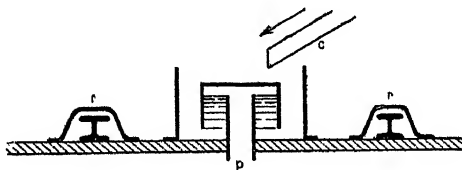


Fig. 222.

munie de trop-pleins couverts *p* formant siphon, qui distribuent l'acide amené par autant de conduits *c*. Au centre une ouverture permet éventuellement l'admission d'acide nitrique destiné à compenser la destruction du catalyseur (fig. 222).

Le remplissage est porté par des piliers *p* de Volvic en plusieurs pièces, pour éviter leur rupture au contact des gaz chauds (fig. 174). Des sommiers *g* de même matière réunissent ces piliers et soutiennent une véritable grille formée de barreaux de lave, sur laquelle se place le remplissage proprement dit.

Pour ce dernier on adopte, soit de gros silex, préalablement lavés

aux acides et ne présentant pas de surfaces de clivage, soit des briques ou des anneaux que l'on dispose régulièrement, l'axe vertical, et se contrariant d'une couche à l'autre. L'emploi de quartz présente l'avantage de répartir très régulièrement les courants gazeux et liquides,

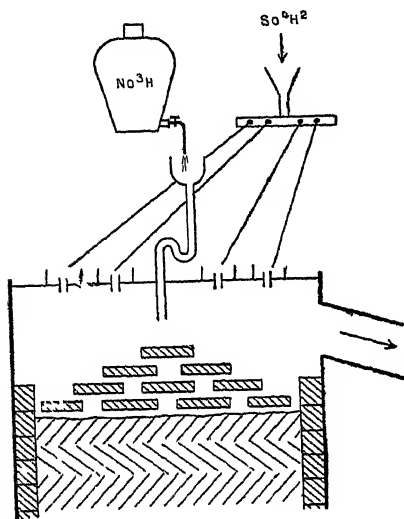


Fig. 223.

pyramide P tronquée ajourée, faite de briques, destinée à répartir l'acide nitrique d'appoint (fig. 223).

L'acide amené au sommet du Glover à la température ordinaire s'échauffe au-dessus de  $120^{\circ}$  quand il traverse toute la colonne gazeuse, qui vient des fours à pyrite aux environs de  $350^{\circ}$ - $450^{\circ}$ ; il faut donc le refroidir, d'une part pour réduire l'attaque de la cuvette, d'autre part pour le rendre plus maniable à la sortie. On réalise cette condition, d'une part à l'aide d'un serpentín de

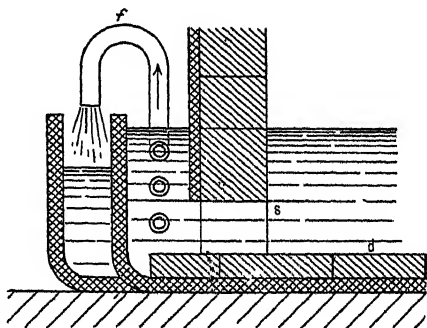


Fig. 224.

plomb  $f$  situé dans la partie annulaire de la cuvette extérieure à la tour (fig. 224), d'autre part grâce à la circulation des acides dans un labyrinthe de plomb refroidi à l'eau, comme nous l'avons déjà indiqué à propos de la dénitrification des acides sulfonitriques. Dans

mais la résistance opposée aux gaz est assez grande et les poussières toujours véhiculées par eux sont retenues par le garnissage qui s'obstrue rapidement; les anneaux ne présentent plus ces inconvénients, mais, à moins d'avoir de nombreux points de chute pour l'acide, la répartition des liquides y est moins régulière. On adopte parfois une solution intermédiaire consistant à mettre, sur un empilage d'anneaux, une couche de silix améliorant la répartition des acides, et l'on emploie des cylindres un peu plus étroits dans le haut.

Enfin, au sommet du garnissage, on dispose souvent une

ce lent parcours, les acides laissent déposer les poussières qu'ils ont pu recevoir des gaz, et le sulfate de plomb provenant de l'attaque de l'appareil.

Nous signalerons enfin que dans certaines installations américaines qui traitent de grands volumes de gaz pauvres provenant du grillage de minerais, le Glover est suivi d'une tour de refroidissement en plomb maintenue par une carcasse d'acier, et dont la dimension rappelle celle du Glover. Le gaz y est amené tangentiellement par la base, il sort par le haut après avoir lèché en spirale les parois refroidies par l'air.

## LES CHAMBRES

A partir du sommet du Glover, tout le circuit gazeux est constitué par du plomb, soudé à l'autogène, car la présence d'étain dans la soudure ordinaire donnerait lieu à une attaque rapide à chaud.

Les chambres, au nombre de 2 à 6, ont toutes en général la même hauteur et la même largeur; seule la longueur varie, allant en décroissant quand on progresse dans le sens du courant gazeux. Dans les dispositifs du type primitif, encore fort répandus, la hauteur dépasse rarement 15 mètres, la largeur peut atteindre à tort 20 mètres; quant à la longueur elle est extrêmement variable.

On se borne généralement à trois chambres inégales, dont les longueurs varient en gros comme les nombres 4, 2, 1, quoiqu'en Amérique la tendance soit à un plus grand nombre de chambres égales. La longueur totale peut atteindre parfois 60 mètres et le volume est généralement de 650 à 1500 mètres cubes par tonne de soufre brûlé en 24 heures, ce qui correspond sensiblement à une production de 2 à 5 kilogrammes d'acide  $\text{SO}^4\text{H}^2$  par mètre cube de chambre et par 24 heures, compte non tenu de la production au Glover, ou encore de 3 à 7 kilogrammes d'acide à 50° B°.

Chaque chambre de plomb est soutenue par de grandes cages en charpente de bois ou de fer contre lesquelles on agrafe les rideaux de plomb qui forment les parois verticales et auxquelles on suspend le ciel qui forme cloche avec les rideaux (fig. 225).

On emploie pour cette construction des lames de plomb de 3 millimètres d'épaisseur, les agrafes *f* fixées aux charpentes latérales étant plus épaisses. Quant au ciel, il est rendu rigide par des tiges de fer rond attachées par des lames de plomb soudées *l*, et suspendues à la charpente par des crochets de fer *c*.

Le fond de la chambre est indépendant des autres parois; il forme une cuvette *a* en plomb épais maintenue par un coffrage de bois, de

0 m. 35 de profondeur environ. Cette cuvette est généralement établie au premier étage de façon à ménager au-dessous un espace libre facilitant la surveillance et servant de magasin pour des matières peu périssables, la pyrite des fours par exemple.

La communication liquide entre les chambres successives se fait par l'intermédiaire d'un bac intercalaire *b* raccordé aux chambres par des siphons renversés *s*<sub>1</sub> et *s*<sub>2</sub> avec tampons de fermeture *t*<sub>1</sub>*t*<sub>2</sub>; le renforcement des parois de la chambre qui permet la manœuvre des tampons porte le nom de bénitier.

Les parois latérales et plus souvent le ciel des chambres

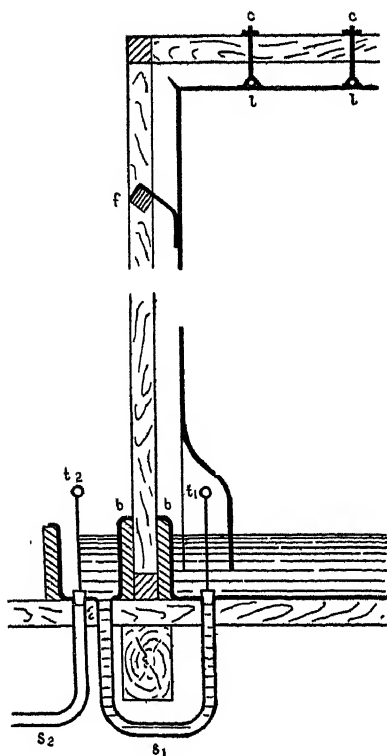


Fig. 225.

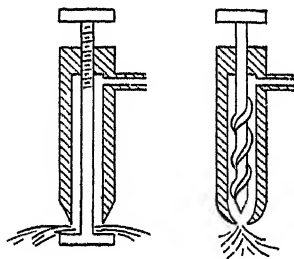


Fig. 226.

laissent passer des injecteurs de vapeur ou d'eau, dont le nombre varie de 12 à 30 par chambre; on les règle pour débiter de 10 à 20 litres à l'heure. L'emploi de l'eau à la place de vapeur se généralise; il implique une filtration soignée pour éviter l'obstruction des injecteurs, mais il a l'avantage de ne pas apporter de calories supplémentaires dans le bilan général et d'abaisser ainsi la température des chambres, bien que, localement, il ne le fasse pas, par suite de l'accélération corrélatrice des réactions.

Les injecteurs appartiennent à deux types distincts: l'eau est étalée par un plateau *p*, ou dispersée par un filet de vis *v* situé à l'intérieur du tube d'injection (fig. 226).

Dans les deux cas une vis règle la position de l'organe de dispersion,

Signalons pour terminer que chaque chambre porte des appareils

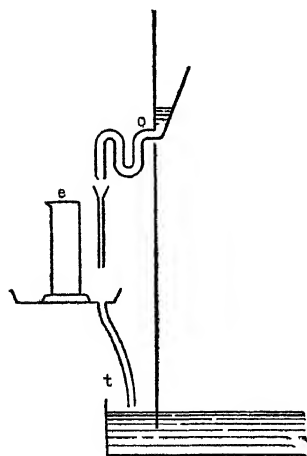


Fig. 227

de contrôle : fenêtres de verre pour observer l'atmosphère intérieure, thermomètres et micromanomètres avec des prises d'acide pour juger de la régularité de la marche. Les prises de liquide sont formées de deux gouttières de plomb *l* soudées en forme de V contre la paroi intérieure. Un tube de plomb *o* débite l'acide recueilli dans une éprouvette *e* où se place le densimètre, et un tube de trop-plein ramène sans cesse l'acide dans la cuvette de la chambre (fig. 227).



## LE GAY-LUSSAC

Pour retenir les vapeurs nitreuses contenues dans les gaz de queue des chambres, on se contentait auparavant de tours de Gay-Lussac ayant un volume intérieur de 10 à 12 mètres cubes par tonne de soufre brûlé par jour, mais avec les marches intensives actuelles, on a dû au moins tripler ces chiffres, à cause du roulement beaucoup plus considérable de produits nitrés et du plus grand débit des gaz. En fait, le volume du Gay-Lussac est ainsi de 2 à 3,5 o/o celui des chambres de plomb.

Mais on ne peut réaliser cet accroissement de capacité par une augmentation du diamètre, sous peine de s'exposer à une mauvaise répartition des liquides et des gaz, on est donc obligé de fractionner l'organe de récupération en plusieurs tours mises en série, généralement au nombre de deux.

Le Gay-Lussac ne présente rien de très particulier, c'est une tour de plomb de forme élancée, frettée et soutenue par une charpente, et garnie soit de coke métallurgique, soit plutôt de briques ou d'anneaux régulièrement empilés qui ne donnent pas lieu à des pressions latérales gênantes, qui durent plus que le coke et colorent moins l'acide.

Sa hauteur varie entre 10 et 15 mètres; son diamètre entre 2 m. 50 et 3 m. 50. Une conduite de plomb amène le gaz des chambres à la base

de la première tour et un raccord descendant le long de celle-ci la relie à la tour de queue. Les gaz non absorbés sont généralement envoyés directement dans l'atmosphère par une cheminée qui surmonte la dernière tour.

On construit parfois les Gay-Lussac en briques, en leur donnant une section circulaire ou rectangulaire. Parfois même, comme en Amérique, où l'on traite les gaz pauvres de grillage des minerais, ces tours affectent une disposition toute particulière.

Ces tours de Gay-Lussac, de forme rectangulaire, sont accolées en un seul bloc de maçonnerie et garnies intérieurement de briques plates rappelant des pannes de couvreur placées debout. Il y a par exemple 12 tours de ce genre à l'usine de la Calumet and Arizona C<sup>o</sup>, et 56 à la Tennessee Copper C<sup>o</sup>, en files de 4 ou de 8 reliées alternativement par le haut et par le bas. Le dernier dispositif est branché sur une série de 4 chambres ayant un volume total de 20 000 mètres cubes; chaque chambre a 13 m. 50 de haut et 6 mètres carrés de section.

Dans tous les cas l'alimentation et la récupération des acides d'arrosage se fait de façon analogue à celles des Glover.

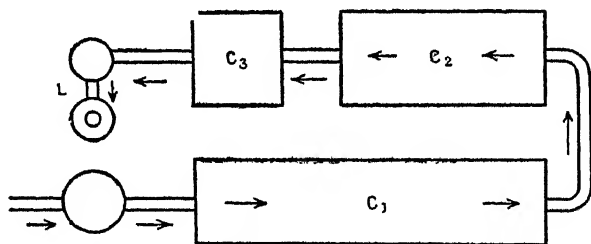


Fig. 228

Avec les appareils à régime intensif, le débit de gaz nécessaire ne peut être réalisé que par l'introduction d'un ventilateur dans le circuit gazeux. La place optimale n'en est peut-être pas encore fixée de façon définitive.

Quand on le place en queue, les chambres sont mises en dépression et les agrafes qui maintiennent les rideaux de plomb fatiguent beaucoup, ainsi que les soudures; mais toute fuite de gaz sulfureux est évitée. À noter qu'il faut mettre alors le ventilateur avant le Gay-Lussac, ou entre les deux Gay-Lussac, seuls endroits où la conduite des gaz se rapproche du sol.

Quand, au contraire, le ventilateur est en tête, toute l'installation est en pression, et les fuites s'aggravent. Mais les gaz propulsés vers

les chambres y augmentent mieux les mouvements tourbillonnaires et par suite les réactions. Il y a dans ce cas quelques précautions à prendre pour l'établissement de l'organe propulseur. Placé entre les chambres à poussières et le Glover, il est protégé des gaz nitreux, mais il travaille dans un gaz chaud occupant un volume considérable, et dépense plus de force motrice, placé entre le Glover et les chambres, il est assez rapidement attaqué par les composés nitreux.

On constitue son armature de pièces d'acier complètement recouvertes de plaques de plomb soudées à l'autogène et l'on forme au besoin ses ailettes de lames de plomb antimoine.

Pour faciliter les manœuvres et rapprocher les tours dont les liquides d'arrosage circulent de l'une à l'autre, toute l'installation que nous avons décrite est généralement repliée sur elle-même, les chambres C formant deux files parallèles, les Glover G et Gay-Lussac L étant côte à côte. La figure 228 donne un schéma d'une telle disposition.

### CONDUITE DES CHAMBRES DE PLOMB

La conduite des chambres de plomb est chose assez délicate et elle exige de l'ingénieur la connaissance intime de la personnalité de son appareil.

Bien que la théorie fournisse quelques directives générales à ce sujet, l'énormité des volumes en jeu, la lenteur et la précarité des réactions favorables donnent souvent une importance considérable aux moindres perturbations du régime des chambres. Il n'est pas rare que le producteur se heurte à des incidents qui présentent tout l'imprévu des phénomènes météorologiques.

Pour mettre en route un appareil, on remplit les cuvettes des chambres avec un acide sulfurique à 45°-50° B<sup>e</sup>, on arrose le Glover avec de l'acide nitrique pour constituer un premier stock de produits nitreux, puis on injecte de la vapeur d'eau dans la première chambre pour en saturer l'atmosphère et l'échauffer vers 35°-40°.

On donne alors les gaz sulfureux en arrosant le Glover d'acide sulfurique et d'acide nitrique pour constituer tout le stock nitreux dans l'atmosphère des chambres; pour ramener la dépense de « nitrique » au taux normal quand la fenêtre de queue des chambres jaunit. La température commence alors à s'élever partout, de l'acide coule aux prises d'échantillon et son degré augmente d'heure en heure; on envoie alors prudemment de l'eau dans les chambres pour établir le régime normal.

Dans l'appareil à trois chambres dans le rapport 4, 2, 1 que nous avons décrit précédemment, on règle l'addition d'eau de façon que les titres de l'acide prennent les valeurs suivantes .

		à la paroi	dans la cuvette
1 <sup>re</sup> chambre . . .	} 1 <sup>re</sup> moitié.	52°-54° Be	
		52°	54°-55 Be
2 <sup>e</sup> chambre . . . . .	3 <sup>e</sup> moitié.	42°-46° Be	48° Be
3 <sup>e</sup> chambre . . . . .		45°-50° Be	48°-52° Be

l'acide est extrait en tête et circule dans les chambres en sens contraire des gaz.

On devra se rappeler que l'abaissement du titre entraîne une attaque du plomb par l'acide nitrique qui se dissout dans le liquide; le danger apparaît quand l'acide descend à 40° Be. D'ailleurs quand on arrive à 45° Be les vapeurs nitreuses disparaissent de l'atmosphère, l'acide sulfurique ne se forme plus, et si l'injection d'eau n'est pas aussitôt arrêtée le mal ne fait qu'empirer et on ne peut plus remettre en train. Il faut pour combattre le mal couper l'eau et envoyer de l'acide nitrique, mais quand la réaction repart, le dégagement des produits nitreux dissous est tel que le Gay-Lussac ne suffit plus à les récupérer.

Au contraire, le manque d'eau facilite la formation de sulfate acide de nitrosyle, en faisant monter le titre de l'acide au-dessus de 55° Be; l'atmosphère s'appauvrit en produits nitreux et l'on voit les réactions s'arrêter. La lanterne de queue devient bleutée, et le gaz sulfureux y arrive sans être oxydé.

En dehors de ces indications données par le titre des acides, on peut encore se guider sur l'aspect de l'atmosphère interne observée à travers les lanternes des chambres et sur la température des parois.

En marche normale la formation intense du sulfate acide de nitrosyle au début de la première chambre y réduit considérablement la proportion de vapeurs nitreuses; l'atmosphère y est donc blanchâtre.

En queue de cette première chambre le gaz sulfureux est aux trois quarts oxydé et l'atmosphère jaunit déjà; la couleur s'accroît quand on se rapproche du Gay-Lussac, et dès la lanterne de queue de la deuxième chambre les condensations d'acide sur le verre deviennent faibles. Un dérangement de la première chambre refoule les réactions en queue les lanternes y pâlissent et « pleurent ».

Cette décoloration accompagnée de condensations dans la dernière chambre peut y indiquer encore soit la formation de sulfate acide de nitrosyle quand il y a manque d'eau, soit la formation d'acide nitrique avec attaque du plomb, quand il y a trop d'eau. Le degré de l'acide renseigne sur la véritable cause du dérèglement.

Enfin, quand les lanternes restent rouges en queue mais que la température s'y élève, le diagnostic est le refoulement en bout d'appareil des réactions, devenues paresseuses par suite de la pénurie en produits nitreux.

Pour suivre la température de l'appareil, il suffit souvent d'en toucher les parois. On ne doit pas pouvoir maintenir la main au contact de la tête de la première chambre, qui, à l'extérieur du rideau, donne de 50° à 65°; la deuxième doit avoir de 40° à 60°; quant à la troisième elle est presque à la température ambiante, qu'elle dépasse à peine de 10° à 20°.

*Rendement et dépense d'acide nitrique.* — La combustion d'une tonne de soufre donne théoriquement 3 t. 06 d'acide  $\text{SO}^4\text{H}^2$  et 4 t. 92 d'acide à 50° B°

En pratique, on peut espérer un rendement moyen de 97,6 o/o par rapport au soufre, c'est-à-dire obtenir 2 t 90 d'acide à 100 o/o et 4 t. 80 d'acide des chambres

Notons de suite que la tonne journalière de soufre exigeant un volume de chambres de 650 à 1 300 mètres cubes, la tonne journalière d'acide à 50° B° correspond à un volume cinq fois moindre, soit 130 à 260 mètres cubes. Cette tonne d'acide est donnée d'autre part par un volume de gaz occupant à peu près 8.000 mètres cubes à la température moyenne de l'appareil, de sorte que leur durée de séjour dans les chambres varie entre 25 minutes et une heure au moins.

A côté du rendement par rapport au soufre, une autre donnée importante est la dépense d'acide nitrique, qu'on évalue souvent en acide à 36° B° (53 o/o environ de  $\text{NO}^3\text{H}$ ) par tonne de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  produit.

Cette dépense est sous la dépendance directe du rendement de l'appareil au mètre cube de chambre. En marche intensive on doit en effet s'attendre à une destruction plus complète du catalyseur et à une mise en roulement plus importante d'acide nitrique. C'est même cette augmentation de l'appoint nitrique qui détermine la marche intensive.

Voici quelques indications sur la relation existant entre ces caractéristiques de marche, dans une usine particulière munie d'un appareillage ancien.

$\text{SO}^4\text{H}^2$ au m <sup>3</sup> par 24 heures	$\text{NO}^3\text{H}$ 36° B° à la tonne de $\text{SO}^4\text{H}^2$
2,34	5,1
3,74	10,1
3,75	12,8
5,00	17,6
5,94	28,8
6,25	26,4

Si l'on ajoute que le relèvement de la température et l'accroissement de la teneur en acide nitrique des liquides accélère l'usure des chambres en marche intensive, on voit que celle-ci, poussée trop loin, peut cesser d'être avantageuse avec le modèle ancien de chambres de plomb.

Nous terminerons en donnant les caractéristiques de marche d'un appareil produisant 41 tonnes de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  par jour, provenant du grillage de 30 tonnes de pyrite.

### *Glover.*

*Coulage d'acide.* — 1<sup>o</sup> 180 tonnes à 77 o/o contenant 15 grammes de  $\text{N}^2\text{O}^3$  au litre, provenant de Gay-Lussac.

2<sup>o</sup> 54 tonnes à 64 o/o : toute la production des chambres.

3<sup>o</sup> 405 kilogs  $\text{NO}^3\text{H}$  36<sup>o</sup> 13<sup>e</sup> soit 6,5 kilogs par tonne d'acide 50<sup>o</sup> 13<sup>e</sup>

Production propre d'acide. 8,5 tonnes à 77 o/o (soit 1/6 du total).

*Chambres.* — Production des 2 premières. 33 tonnes d'acide à 77 o/o

Production des 2 dernières 21 tonnes d'acide à 77 o/o.

### *Gay-Lussac.*

*Coulage d'acide.* — 178,4 tonnes à 77 o/o récupérant 1,6 tonne de  $\text{N}^2\text{O}^3$  soit 92,5 o/o du total

### *Régime des températures moyennes.*

		en bas		en haut	
<i>Glover.</i>	Température de l'acide . . . . .	131 <sup>o</sup>		25 <sup>o</sup>	
	Température des gaz. . . . .	450 <sup>o</sup>		90 <sup>o</sup>	
		N <sup>o</sup> 1	N <sup>o</sup> 2	N <sup>o</sup> 3	N <sup>o</sup> 4
<i>Chambres.</i>	Température des gaz	93 <sup>o</sup>	86 <sup>o</sup>	67 <sup>o</sup>	40 <sup>o</sup>
	Température des acides.	62 <sup>o</sup>	59 <sup>o</sup>	44 <sup>o</sup>	31 <sup>o</sup>
	Température extérieure : 8 <sup>o</sup> .				

## MODIFICATIONS AU PROCÉDÉ DES CHAMBRES

L'étude détaillée du fonctionnement des diverses parties de l'appareil précédent nous a appris trois choses intéressantes :

1<sup>o</sup> Le Glover, en tant qu'organe à remplissages arrosés d'acide sul-

furique nitreux, peut jouer le rôle d'appareil producteur d'acide sulfurique.

2° La production d'acide dans une chambre vide est conditionnée par des mouvements de convection faisant passer les brouillards acides par des alternatives de réchauffement et de refroidissement; elle est pratiquement nulle dans la seconde moitié de la chambre, lorsque celle-ci est très allongée.

3° C'est le passage par un organe de jonction jouant le rôle de réfrigérant qui permet le départ nouveau de la réaction, devenue paresseuse en queue de l'appareil précédent.

Ces remarques ont conduit à modifier dans bien des cas la disposition des chambres de plomb anciennes et même à les abandonner complètement. On a voulu surtout augmenter le rendement en acide du mètre cube d'appareil, d'où les tendances suivantes, assez divergentes d'ailleurs, et qui ont été adoptées sans que l'une d'entre elles ait paru devoir détrôner définitivement les autres.

On a tout d'abord intercalé, entre les chambres écourtées, des tours intermédiaires remplies de garnissages, qui jouaient le rôle producteur du Glover dans toute leur hauteur. C'est cette idée qui a inspiré les dispositifs de Lunge, de Gilchrist, de Pratt et qui, poussée à l'extrême, a conduit aux installations de l'Anaconda Copper Mining Co, où tout l'appareil est formé de tours garnies de briques.

On a ensuite élevé les chambres et diminué leur base, pour augmenter le rôle des mouvements de convection et activer les échanges thermiques avec l'extérieur, indispensables quand on veut réaliser la marche intensive. Les chambres ont pris même la forme de véritables tours dépourvues de garnissage intérieur comme dans les dispositifs de Moritz, Mills-Packard, Brown, Duron, Opl, Gaillard, etc.

Enfin on a cherché à provoquer un mouvement tourbillonnaire dans les gaz en les admettant tangentiellement à la paroi d'une chambre à base circulaire. C'est la base du principe des chambres tangentielles de Meyer, assez discutées, qui avaient l'inconvénient de ne pas améliorer notablement l'établissement des alternances de réchauffement et de refroidissement nécessaires à la production d'acide sulfurique.

Nous allons donner rapidement les caractéristiques des variantes qui ont été le plus adoptées.

*Tours à plateaux de Lunge.* — C'est Lunge qui le premier eut l'idée d'employer des tours à plateaux perforés pour faciliter les contacts entre les différentes portions des gaz et des brouillards; il ne paraît pas cependant avoir eu, en vue le refroidissement par rayonne-

ment latéral, si l'on en juge par quelques installations équipées par son associé Nödenführ, et dont la section était considérable.

Ces tours se placent de préférence en queue des chambres dont elles

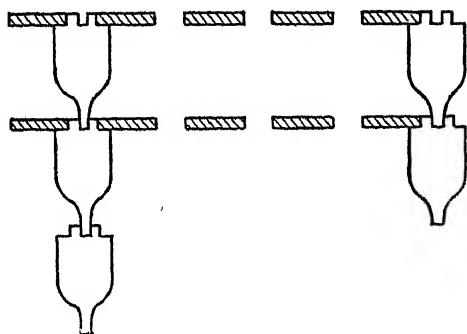


Fig. 229.

peuvent remplacer la dernière, ou encore entre les chambres de plomb. Elles sont généralement de forme rectangulaire, construites

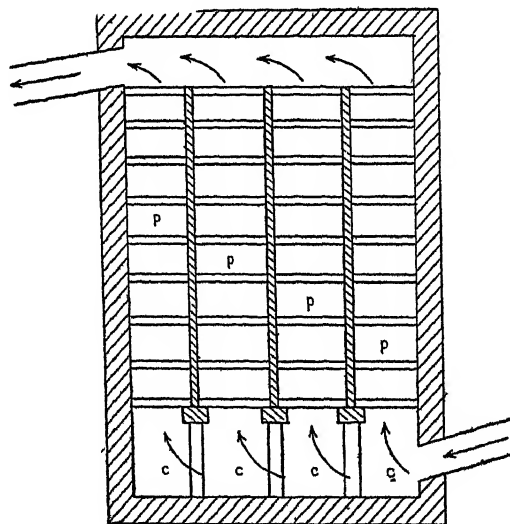


Fig. 230.

en briques doublées de plomb extérieurement et elles portent une quarantaine de couches de plateaux en poterie perforée.

Chaque plateau de forme carrée a 65 centimètres de côté, il est percé de 16 trous disposés de façon à ne pas se faire vis-à-vis d'une

couche à la suivante ; ces plateaux sont maintenus à 12 centimètres l'un de l'autre par des pièces de poterie moulées à rainures dans lesquelles ils s'engagent (fig. 229).

Ces supports divisent en somme la tour de Lunge en cheminées à section carrée, dont les parois reposent en bas sur des murs de briques rappelant les piliers de soutien des Glover. Il peut y avoir de 6 à 20 de ces cheminées *c*, la hauteur totale étant de 6 mètres et la hauteur utile, de 4 m. 50 à 5 mètres, coupée par 20 à 40 plateaux *p* (fig. 230). Lunge indique une production supplémentaire de 4 à 10 kilogrammes de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  par 24 heures sur chaque plateau, ce qui correspondrait à 85 ou 210 kilogrammes au mètre cube, au moins avec les gaz du début du circuit. Ces chiffres paraissent un peu exagérés.

On reproche à ces tours à plateaux d'introduire une résistance au passage des gaz, effet qui se paie par une dépense supplémentaire de force motrice, et de ne pas offrir de surfaces suffisantes ou suffisamment conductrices aux échanges thermiques avec l'extérieur. On ne les a guère adoptées qu'en Europe, principalement en Allemagne et en Angleterre.

*Colonnes Gilchrist.* — On place ces colonnes entre chaque couple de chambres, au nombre de deux ou trois en parallèle.

Ce sont des cylindres de plomb ou des prismes à base presque carrée, de 1 m. 25 à 1 m. 50 de diamètre moyen et de 5 mètres de haut ; leur volume total n'atteint pas 0,8 o/o du volume des chambres. Des tuyaux de plomb *t*, disposés en couches horizontales croisées à angle droit les unes par rapport aux autres, sont parcourus par un courant d'air froid, ils brassent et refroidissent les filets gazeux et les brouillards sulfuriques. C'est un dispositif assez employé en Amérique, fonctionnant un peu comme les tours à plateaux de Lunge (fig. 231).

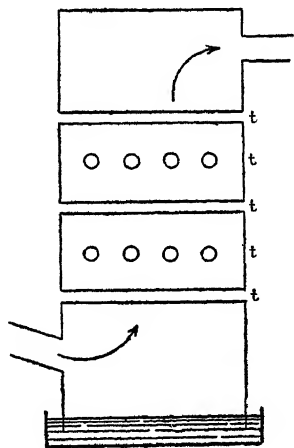


Fig. 231.

*Convertisseur Pratt.* — Le convertisseur Pratt est constitué par une tour de plomb *P*, garnie de silex de grosses dimensions et mise en dérivation sur la première chambre  $C_1$ . Un ventilateur *V* fait circuler rapidement à travers ses remplissages une partie des gaz de  $C_1$ , qu'il prélève en queue quand ils sont devenus inactifs pour les renvoyer en tête (fig. 232).

Pour une installation fabriquant 60 tonnes d'acide à 50° B° par jour,

avec une capacité totale de chambres de 8.000 mètres cubes, on emploie à la première chambre (de 6 000 m<sup>3</sup>) une colonne de 8 mètres de haut et 2 mètres de diamètre ; le ventilateur y fait circuler 300 mètres cubes de gaz à la minute, de sorte que la totalité des gaz de la première chambre y passe en moins d'une demi-heure. On a monté avec succès ce dispositif dans un grand nombre d'usine de superphosphates du sud des Etats-Unis, mais il a l'inconvénient grave de donner lieu à une dépense excessive de force motrice.

*Chambres à remplissage* — Poussant à l'extrême une idée de la Chemical Construction Co qui intercalait entre deux chambres de plomb une petite chambre entièrement remplie de matériaux siliceux, l'Anaconda Copper Mining Co a remplacé la totalité des chambres par des tours garnies de briques, ne faisant plus ainsi de différence de montage avec les Glover et les Gay-Lussac

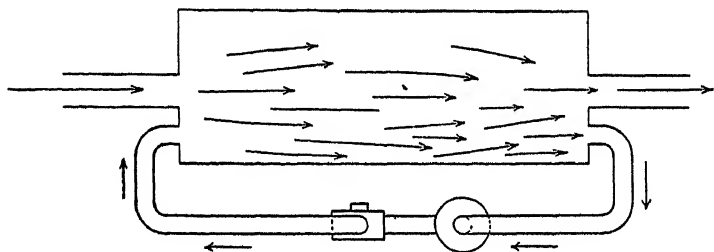


Fig. 232

Pour une unité de 25 tonnes par exemple, l'installation comporte une tour de Glover G, carrée, de 3 m. 75 de largeur intérieure et 16 mètres de haut, dont 10 mètres de remplissages. Les gaz en sortent par deux conduites symétriques *g* aboutissant au sommet de la première d'une file de cinq chambres C ayant chacune 15 mètres de haut, 3 mètres d'épaisseur et 6 mètres de large, accolées l'une à l'autre suivant la largeur de façon à former un bloc unique. D'une tour à l'autre la communication se fait alternativement par le haut et par le bas ; la section libre a 2 m. 50 sur 5 mètres et les remplissages occupent une hauteur de 10 mètres. Deux conduites de plomb amènent alors les gaz résiduaux à la partie inférieure de deux files de Gay-Lussac L accolés, à section rectangulaire, de 3 mètres sur 2 mètres, formant un bloc de 6 m. 20 sur 7 m. 50 et dont la hauteur est de 16 mètres comme pour les Glover ; dans chaque file la communication se fait par le haut, ce qui place à la base l'orifice de sortie des gaz.

Aucun abri n'est prévu pour l'installation (fig 233). La circulation est assurée dans tout l'ensemble par un ventilateur situé en avant du Glover.

Toute l'installation est construite en briques siliceuses maçonnées au ciment de quartz et de silicate de soude, les murs ont 0 m. 50 environ ; des consoles prises dans la masse permettent de soutenir une

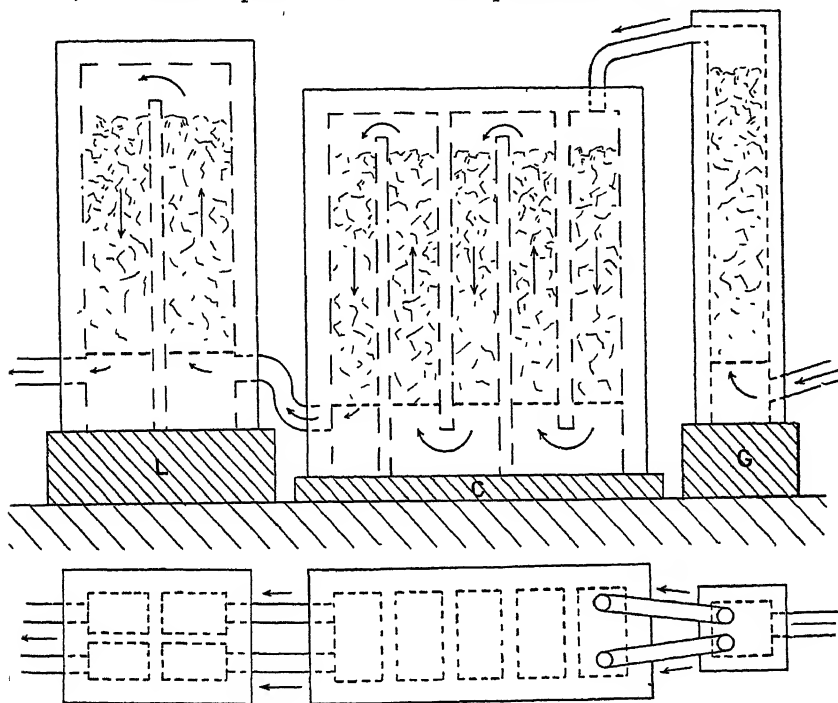


FIG. 233.

enveloppe de plomb par l'intermédiaire d'une carcasse métallique réduite au minimum.

Les remplissages intérieurs sont formés de couches de briques disposées en damier et orientées à angle droit d'une couche à une autre. Des monte-acides permettent de les arroser avec des acides ayant dans chacune des trois parties de l'installation la concentration qu'on rencontre dans les chambres ordinaires. On multiplie ainsi les contacts entre les gaz et les liquides sans avoir besoin de faire appel à de vastes mouvements de convection. Pour éliminer toute la chaleur que les parois latérales empêcheraient de se perdre par rayonnement, les acides écoulés doivent être refroidis par l'eau avant d'être remontés ; on maintient leur titre par dilution continue.

On arriverait de cette façon à transformer en acide 15 kilogrammes de soufre par mètre cube de chambre et par 24 heures, ce qui est considérable ; la dépense de construction serait plus faible que celle d'une installation ordinaire, mais il y a une dépense d'énergie mécanique assez considérable à consentir pour le remontage des acides et la circulation des gaz. Enfin la faible durée laissée pour l'oxydation aux oxydes de l'azote sortant de la dernière chambre fait perdre de l'azote et monter la dépense en acide nitrique à une fois et demie la valeur normale. Il est probable que l'intercalation d'une petite chambre vide avant les Gay-Lussac réduirait notablement ce dernier inconvénient.

*Systèmes de tours.* — Nous comprenons sous cette rubrique tous les dispositifs qui sont caractérisés par des chambres de plomb élancées, et dont la silhouette se rapproche de celle d'une tour. Leur construction coûte un peu plus cher que celle des types primitifs, mais on peut forcer leur débit, et le refroidissement du plomb en réduit notablement l'usure.

Les chambres Moritz sont supportées par une carcasse métallique et leur hauteur atteint 18 mètres ; elles sont souvent au nombre de 8, ou de 5 seulement par doublement des trois premières. Pour une unité de 20 tonnes de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  (ou 30 tonnes d'acide à 50° Be) le volume total est de 3500 mètres cubes ce qui donne un rendement de près de 6 kilogrammes de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  au mètre cube et une surface de 200 mètres carrés pour l'ensemble des bases des chambres. La communication entre les unités successives se fait par de longs tuyaux de 18 mètres environ, qui jouent le rôle de réfrigérants et augmentent encore le rendement.

C'est le même principe qui préside en Amérique à l'érection des chambres Folding, de 16 à 20 mètres de haut, mais que l'on complète par une tour de refroidissement de 15 mètres de haut et 1 mètre carré de section, placée entre le Gay-Lussac et la dernière chambre, et dont le rôle est de retenir la vapeur d'eau qui diluerait l'acide du Gay-Lussac. Elle facilite encore l'absorption des vapeurs nitreuses en leur laissant le temps de s'oxyder.

Les tours Brown sont analogues, généralement groupées par 6, et de forme cylindrique ; leur hauteur atteint 12 mètres, leur diamètre 5 m. 25 ; elles donnent le même rendement au mètre cube que les appareils précédents.

Il en est de même pour les tours Duron.

*Chambres Mills-Packard.* — Pour améliorer encore le refroidissement des gaz et permettre une augmentation nouvelle du rendement au mètre cube, le procédé Mills-Packard procède à un arrosage exté-

rieur des chambres, qui prennent la forme de troncs de cône pour faciliter la répartition de l'eau. On y gagne encore en régularité de marche, puisque l'eau souterraine est à température presque constante, et l'appareil soustrait aux influences solaires et saisonnières, n'a plus besoin d'être abrité. C'est le type qui s'adapte le mieux aux fabrications d'acide à partir de la blende, qui, grillée à haute température, relève toujours le régime thermique des chambres ; c'est encore l'appareil des pays chauds.

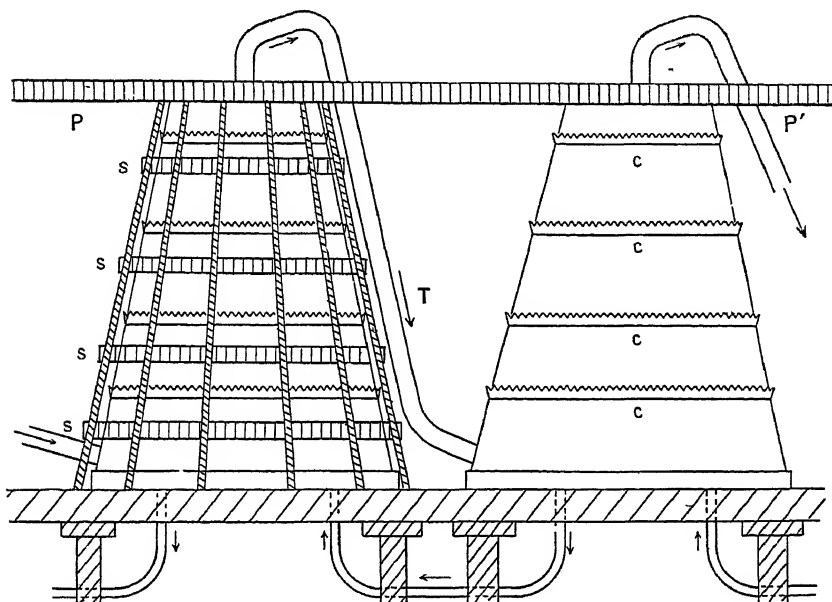


Fig. 234.

Les tours Mills-Packard, généralement au nombre de 4 ou 6, mais parfois plus nombreuses, sont toutes de mêmes dimensions ; leur volume individuel est généralement de 204 mètres cubes, parfois de 306. On leur donne, dans le premier cas, 12 mètres de haut, 3 m. 25 de diamètre au sommet et 5 m. 75 à la base ; un tuyau de plomb T de 0 m. 50 de diamètre les raccorde de la base au sommet (fig. 234).

Les feuilles de plomb qui les constituent forment une cloche soutenue par une armature métallique sur laquelle est fixée une série de paliers de surveillance s réunis par des escaliers. Une passerelle de service PP' relie les sommets des tours mises en série.

Le long du bord du ciel et un peu au-dessus du niveau de chaque palier de surveillance sont soudées des collerettes de plomb munies

de dents pour répartir sur toute la périphérie l'eau amenée sur le dôme de la tour ; parfois chacun des segments ainsi différenciés est arrosé de façon indépendante par de l'eau fraîche.

On arrive avec ce dispositif à maintenir la température du plomb de la première chambre aux environs de  $20$  à  $30^{\circ}$ , ce qui rend l'usure nulle et simplifie considérablement l'entretien ; la température intérieure de la première chambre reste de l'ordre de  $70^{\circ}$ , celle de la seconde est voisine de  $50^{\circ}$ .

La dépense d'acide nitrique ( $36^{\circ}$  Bé) ne dépasse pas 12 kilogrammes à la tonne de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  (100 o/o) ; quant au rendement des chambres, il atteindrait 13 à 18 kilogrammes de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  par 24 heures au mètre cube.

*Tours Opl et Gaillard* — Perfectionnant et modifiant les tours Opl, au nombre de 6 et arrosées abondamment par les acides, à grand frais de force motrice, Gaillard enfin a imaginé un dispositif inspiré par-

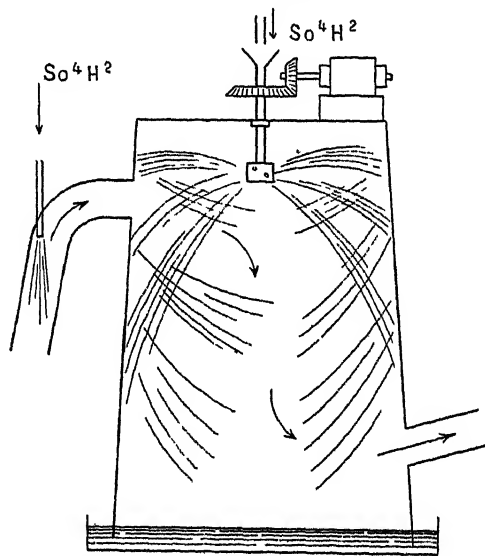


Fig. 235

tiellement du procédé Mills-Packard et qui donne des rendements comparables en acide.

Une série de tours légèrement tronconiques sont mises en série entre le Glover et le Gay-Lussac, elles sont arrosées sur le ciel et on y pulvérise finement de l'acide sulfurique à  $52^{\circ}$  Bé froid, constamment ramené à cet titre par addition d'eau ; cette pulvérisation est également effectuée dans les tubes de raccord de deux tours successives.

L'organe de dispersion est, soit un injecteur du type de ceux que nous décrirons lors de l'étude de la concentration des acides, soit un turbo-disperseur, mû par un petit moteur électrique, surtout pour la pulvérisation au ciel des tours (fig. 235)

Il se forme ainsi une nappe liquide sur les parois intérieures et par rejaillissement une gaine de brouillard sulfurique d'un mètre d'épaisseur environ qui décompose le sulfate acide de nitrosyle, brasse les gaz et accélère les réactions.

Avec 8 tours de ce genre, d'une capacité de 400 mètres cubes chacune, on peut produire par jour 50 tonnes d'acide à 50° Bé ce qui correspond à 10 kilogrammes de  $\text{SO}_4\text{H}^2$  au mètre cube. L'arrosage en acide doit être seulement de 750 à 1 500 litres à l'heure par tour, suivant leur position dans la série

Il est probable qu'en augmentant la vitesse de rotation du turbo-disperseur de façon à provoquer un brouillard acide dans toute la section de la tour, en réduisant d'ailleurs un peu cette section, on pourra remplacer le Glover et le Gay-Lussac par des tours Gaillard, sans aucun remplissage. Tout au plus faudra-t-il un petit filtre en queue ou un dispositif électrostatique pour retenir les brouillards sulfuriques non condensés

Telle est la physionomie d'ensemble de l'industrie de l'acide sulfurique faible.

Ajoutons que la lutte paraît devoir s'engager entre les procédés des chambres et les procédés de contact sur le terrain de la fourniture des acides moyennement concentrés. On peut en effet conduire l'absorption de l'anhydride sulfurique de façon à sortir de l'acide sulfurique à la place d'oléum, ou diluer par l'eau un oléum ou un acide au maximum de concentration pour l'ajuster à un titre un peu plus faible.

Rien de définitif n'est acquis dans ce domaine. Sans doute, on doit pouvoir partout abaisser le prix de revient de l'oléum en simplifiant l'appareillage d'absorption et en supprimant toute dépense de combustible par l'emploi d'échangeurs de température bien établis ; sans doute le coût d'une installation de chambres est actuellement presque prohibitif et d'ailleurs la capacité de production des unités créées pendant la guerre suffira longtemps à nos besoins, et il faudra bien les utiliser pour amortir leurs frais d'installation, mais il paraît assez constant que le rendement de transformation du soufre soit meilleur dans les chambres que dans les fours de contact, et tant que l'on n'aura pas remplacé le platine par un catalyseur moins coûteux tout aussi actif et tout aussi durable, tant qu'on n'aura pas réalisé l'auto-réaction des appareils de contact, et il ne pourra pas être question de la disparition progressive des chambres devant les progrès des appareils de catalyse par voie sèche.

## CONCENTRATION DE L'ACIDE SULFURIQUE

L'acide des chambres et l'acide du Glover ne possèdent pas la concentration requise par beaucoup de fabrications, comme les sulfonations et les nitrations; il est donc nécessaire de les concentrer. De plus, les opérations précédentes laissent généralement des acides résiduels qu'il faut remonter pour les réutiliser. L'addition d'oléum, destinée à compenser leur dilution est une opération trop coûteuse, elle accroît rapidement l'acide en roulement et l'on préfère évaporer l'eau en excès, d'autant qu'ainsi on n'augmente pas le stock d'acide sulfurique en roulement.

Il est impossible de concentrer l'acide dans le plomb au-delà de 60° Be; pour les titres plus élevés on a dû opérer dans la fonte, le verre ou le platine, mais ces dispositifs altérables, fragiles ou coûteux ont disparu pour la plupart : il n'y avait plus en 1914 qu'une seule cornue de concentration en verre en Angleterre, et en 1915 qu'une seule cornue de platine à Montluçon dans l'usine de la Société de Saint-Gobain.

Actuellement, on emploie des matériaux nouveaux inattaquables et moins coûteux, particulièrement les ferrosiliciums, le quartz fondu ou le vitréosil (mélange fondu de quartz, oxyde de zirconium et oxyde de titane); on a recours plus souvent encore à des modes opératoires basés sur des principes nouveaux, qui peuvent se rapporter à quatre types principaux, savoir : les tours Gaillard, les cascades Benker, les évaporateurs Kessler et enfin les appareils à colonne Pauling

Grâce à ces nouveaux procédés il est facile de concentrer des acides de chambres jusqu'à une teneur de 94 o/o et l'on avait pendant la guerre monté aux poudreries de Toulouse et d'Angoulême des appareils capables de faire en tout 1 400 tonnes d'acide concentré par jour

Au delà de 94 o/o, il vaut mieux employer l'oléum pour remonter le titre, en particulier parce que l'on rencontre un minimum de la tension de vapeur pour les acides à 97,5 o/o, empêchant au delà l'évaporation de l'eau qu'ils contiennent encore.

### APPAREILS GAILLARD

Le principe du procédé Gaillard consiste à admettre l'acide à concentrer sous forme de pluie fine dans une colonne de Volvic traversée

de bas en haut par les flammes fournies par la combustion de gaz pauvre. La vapeur d'eau s'élimine et l'acide arrive à la base chaud et concentré.

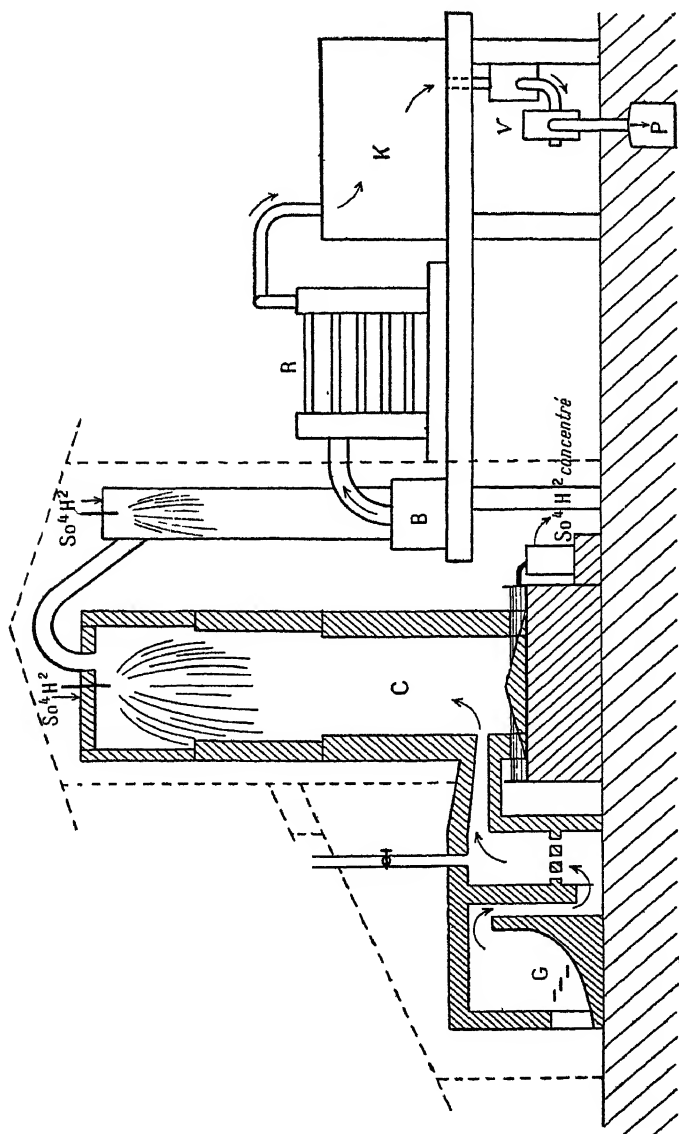


Fig 236

M. Ullern a mis au point à Honfleur pendant la guerre un système de pulvérisation qui fait ruisseler une partie du liquide sur les parois.

Grâce à cette variante, on a pu doubler nettement la production d'un Gaillard, et les dimensions d'un appareil capable de fournir par jour 60 tonnes d'acide sulfurique à 92,5 o/o restent encore très acceptables.

Un Gaillard se compose donc d'une tour principale C accolée à un gazogène G, et dans laquelle se fait le gros de l'évaporation de l'eau (fig. 236) Vient ensuite une tour secondaire S, servant à la préconcentration et à la récupération de la chaleur; au delà, une série d'organes de récupération de l'acide sulfurique entraîné : séparateur B, réfrigérants R, caisse à coke K. Un ventilateur V, précédé d'un autre séparateur d'acide, envoie les gaz dans le carneau P relié à la cheminée de

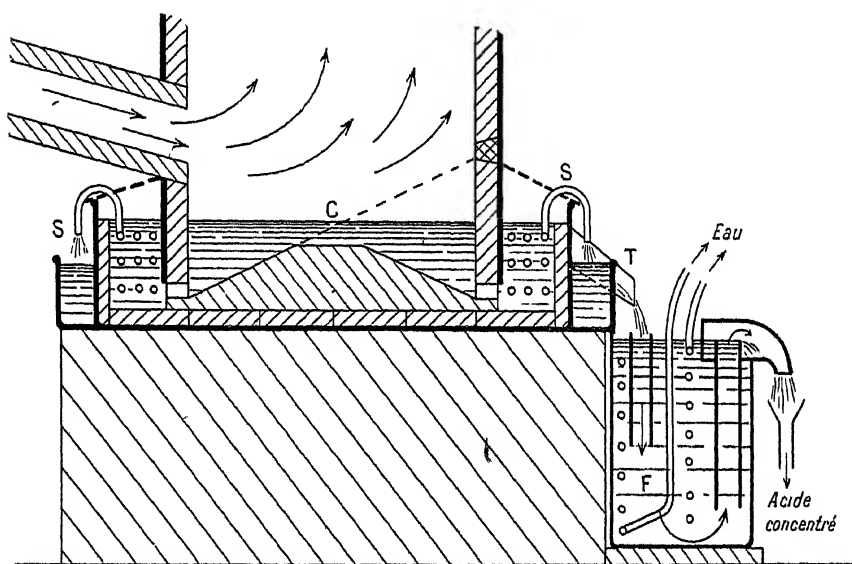


Fig. 237.

tirage. Souvent un appareil de précipitation électrique des fumées est intercalé entre le ventilateur et la cheminée. Toute l'installation, à l'exception du réfrigérant et de la caisse à coke, est garantie contre les intempéries.

Pour un appareil de grandes dimensions, correspondant à une production journalière de 60 tonnes d'acide concentré, le gazogène est compris de façon à brûler 6 à 7 tonnes de coke par jour, ou la quantité équivalente de lignite. Les gaz combustibles qu'il fournit sont mélangés d'air dit « secondaire » réchauffé par circulation dans des carnaux, et ils brûlent en donnant une longue flamme portée à 1 000°-1 200°.

Cette flamme est conduite dans la tour Gaillard par un carneau convergent dirigé vers le fond de la tour et terminé par une ouverture de  $80 \times 85$  centimètres, réduite à  $60 \times 65$  par le garnissage réfractaire. Le débit en est commandé par le ventilateur de queue, qui aspire environ 80 mètres cubes à la minute

La tour Gaillard est établie sur un socle de 1 m 70 de haut et 4 m. 50 environ de diamètre au sommet. Son diamètre propre est de 3 m. 50 à l'extérieur et l'épaisseur de ses parois décroît de 0 m. 35 à la base à 0 m 25 au sommet. La hauteur totale est de 15 m 70.

On la construit en dalles de lave de Volvic taillées, jointées par un mastic de silicate de soude et de poudre de Volvic. Ces dalles forment 27 anneaux superposés comprenant chacun 12 ou 15 pièces serrées l'une contre l'autre par une frette d'acier entourée de plomb.

La plupart du temps tout l'édifice est entouré d'une chemise de plomb de 3 millimètres qui se glisse alors entre la lave et les frettes

Le fond de la tour repose sur une cuvette de plomb de 12 millimètres d'épaisseur placée sur le socle et dont les bords dessinent autour de la base une rigole circulaire de 60 centimètres de large et 60 centimètres de profondeur (fig 237) Elle est dallée d'une première assise de briques plates de lave sur laquelle, à l'intérieur de la tour, est placée une deuxième couche formant un tronc de cône très surbaissé C. Cinq rigoles radiales R creusées dans la surface du cône conduisent à cinq ouvertures O creusées dans les parois de la tour et permettent l'écoulement des acides et des boues dans la rigole de plomb extérieure (fig. 238). En face de chaque rigole et au point diamétralement opposé à son débouché, un trou fermé par un tampon de Volvic permet le nettoyage des cinq orifices de sortie; un regard opposé au carneau d'arrivée des flammes permet d'en surveiller l'allure

La rigole circulaire extérieure porte le nom de lèche-frite; elle reçoit l'acide concentré et chaud, rendu boueux par les sulfates qui s'y dissolvent d'autant moins qu'il est plus concentré. Il est nécessaire de refroidir pour réduire l'attaque du plomb et faciliter la manutention du liquide.

Dans ce but, cinq serpentins indépendants S en plomb, de 30 mètres chacun, sont enroulés dans la lèche-frite entre les ouvertures de la

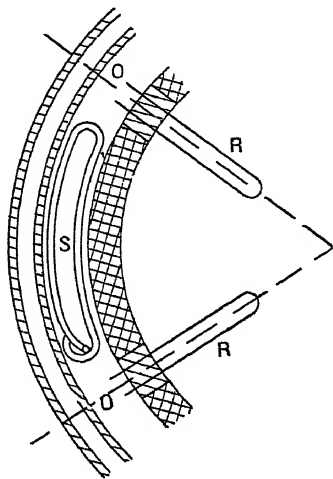


Fig 238.

tour ; l'acide est ainsi refroidi vers  $30^{\circ}$  par circulation d'eau froide, et un trop-plein T l'amène par une conduite verticale en Volvic au fond d'un second réfrigérant cylindrique F, placé en contre-bas, où sa température est ramenée finalement à  $15^{\circ}$ . On dépense en tout 13 mètres cubes d'eau à l'heure, soit 5 mètres cubes environ par tonne d'acide concentré.

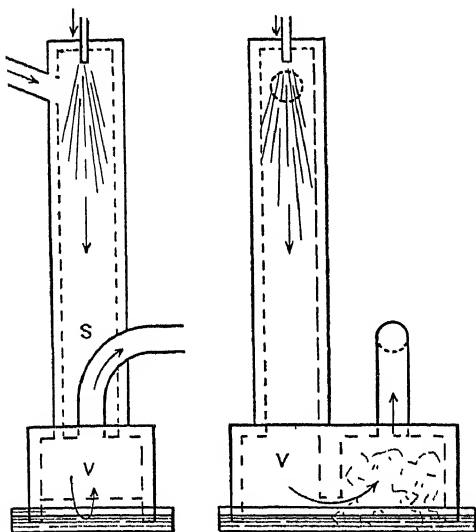


Fig. 239.

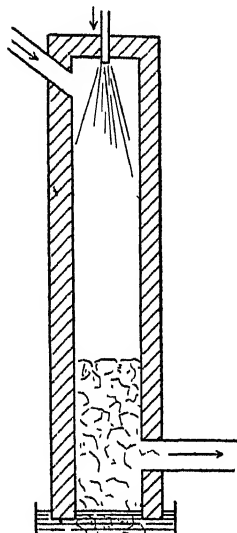


Fig. 240

Les gaz chargés de vapeur d'eau et de brouillards sulfuriques s'échappent du sommet de la tour et sont rabattus vers le bas par une conduite coudée en dalles de Volvic, de 80 centimètres de diamètre, entourée de plomb, raccordée au bord de la voûte à l'opposé du point d'arrivée des flammes.

Ils pénètrent alors dans la tour secondaire S, construite encore en lave de Volvic et chemisée de plomb, mais dont la section, circulaire ou hexagonale, n'a qu'un mètre de diamètre extérieur, la hauteur totale étant de 12 mètres en moyenne (fig. 239). Généralement la tour secondaire repose latéralement sur une caisse de Volvic V de 2 mètres de haut et 1 m. 80  $\times$  2 m. 50 de base, appelée récupérateur ; elle s'y prolonge par une cloison jusqu'à mi-hauteur, au contact d'un empilage de briques formant filtre. Une cuvette de plomb munie d'un réfrigérant recueille l'acide condensé. D'autres fois (fig. 240) la tour secondaire ne comporte pas de récupérateur ; on en porte le diamètre à 1 m. 80 et l'on garnit sa base d'un empilage de briques de 3 mètres de haut, reposant encore sur une cuvette de plomb, munie de réfrigérants.

Dans quelques usines la tour secondaire est parcourue de bas en haut par les gaz, comme dans la tour principale

Les gaz évacués de la base de la tour secondaire ou du dôme du récupérateur sont alors refroidis; plusieurs dispositifs ont été employés.

On peut, par exemple, diriger les gaz dans un faisceau de tubes parallèles horizontaux H arrosés par l'eau, rappelant comme disposition les tubes de Hart des usines à acide nitrique. On prendra par exemple 60 tubes de 2 m. 50 en deux groupes de 30, reliant deux couples de caisses en plomb dans lesquels se partage le courant total (fig. 241).

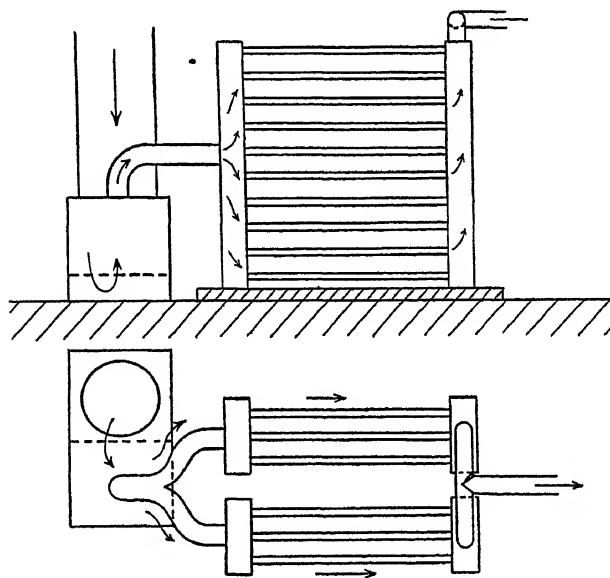


Fig 241.

D'autres fois, pour éviter la mauvaise répartition des gaz dont souffre souvent le montage précédent, on installe simplement dans toute la section de la conduite allant aux caisses à coke des tubes de plomb T de 60 centimètres de long, au nombre de 200 à 250, reliés à deux boîtes à eau E, E', qui permettent leur refroidissement. Dans tous les cas, les acides condensés sont récupérés avec les petites eaux de la caisse à coke (fig. 242).

Cette dernière, quelquefois dédoublée en deux unités plus petites est conçue comme les caisses à coke des usines d'oléum, mais elle est arrosée d'eau froide.

C'est donc une caisse de plomb, armaturée en bois, ayant 9 m. 50 de long sur 6 mètres de large et 3 mètres de haut.

Le gaz la parcourt obliquement en longueur, à travers une couche de coke porté par des briques et dont le grain varie de 2 à 9 millimètres pour le haut jusqu'à 8 à 12 centimètres pour le bas. Par l'intermédiaire d'une caisse, servant de séparateur d'acide, elle est reliée au ventilateur.

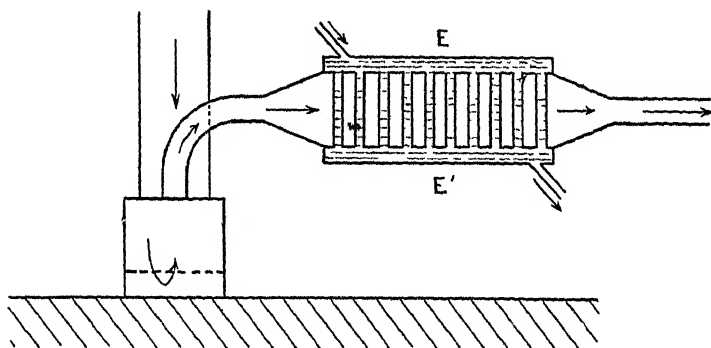


Fig. 242.

*Circuit des liquides.* — L'acide des chambres à 52° Be, refoulé par des pompes rotatives ou par des monte-jus est pulvérisé au sommet de la tour secondaire sous une pression qui peut atteindre 6 kilogs. Il y descend dans le sens du courant gazeux en s'évaporant au contact des gaz chauds et son degré monte à 56° Be, ce qui correspond à une variation du titre de 66 o/o à 72 o/o de  $\text{SO}_3\text{H}^2$ ; recueilli dans le récupérateur, avec l'acide en brouillard provenant de la tour principale, il est refoulé au sommet de cette dernière pour y être pulvérisé. A son arrivée dans la lèche-frite, il titre au moins 72 o/o.

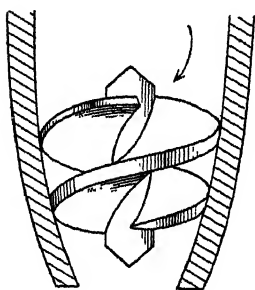


Fig. 243.

La pulvérisation de l'acide était auparavant réalisée à l'aide d'un appareil de plomb antimoné constitué par un fragment de vis à pas profond, logé dans une tubulure conique raccordée à la canalisation d'acide (fig. 243) et dont l'ouverture était de 20°. La largeur moyenne était de 4 centimètres; la vis avait trois filets complets; le pas était de 24 à 27 millimètres. Ce dispositif a l'avantage de ne pas s'obstruer facilement, même avec des acides boueux

Depuis lors, et au moins pour la tour principale, on a presque toujours adopté le pulvérisateur Ullern, en platine, beaucoup plus délicat à manier et plus facile à obstruer, mais qui étale remarquablement le

jet d'acide et permet d'arroser aussi bien le centre de la tour que les parois (fig. 244).

Il se compose d'un ajustage convergent de platine A qui débite un jet nettement défini sur un tube de platine de diamètre plus petit B, muni d'une collerette à angle droit, et relie à l'ajustage précédent par trois griffes de platine soudées à l'or. Une partie du liquide rejaillit sur la collerette, tandis que la partie centrale continue sa route pour venir frapper de la même façon la collerette inclinée d'un tube plus petit, C, centré sur le précédent. Finalement la partie centrale du jet frappe une demi-sphère ou un cône de platine S, porté encore par trois griffes, et s'y résoud en une ombrelle liquide moins ouverte que les deux précédentes.

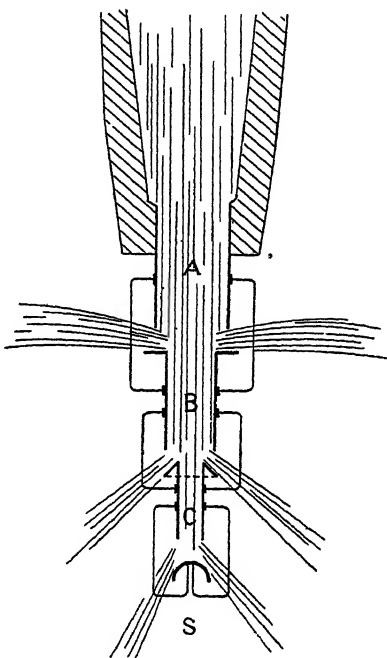


Fig 244

Les diamètres intérieurs des ajustages successifs sont de 9,2 millimètres, 4,2 millimètres et 2,4 millimètres, ou bien encore de 9,2 millimètres et 4,2 millimètres quand le nombre en est réduit à deux. Les trois quarts de l'acide sont donc projetés sur la paroi de la tour, pour le reste, un tiers seulement arrose le centre. C'est donc surtout par l'échage des parois arrosées que les gaz chauds évaporent l'eau contenue dans l'acide faible.

Avec les pulvérisateurs à pas de vis, il faut souvent plusieurs de ces appareils pour utiliser complètement toute la section de la tour.

*Fonctionnement du Gaillard.* — On met en route le gazogène en fermant la vanne d'admission des gaz dans la tour principale et l'on fait brûler ces gaz dans la chambre de combustion qui a été reliée à l'atmosphère par la cheminée d'allumage (voir figure 189) ; on met le ventilateur en route pour purger la tour des gaz combustibles qu'elle peut contenir.

Au bout de cinq minutes, on lance les flammes dans la tour en levant la vanne après avoir fermé le registre de la cheminée ; on met

en même temps l'eau sur les réfrigérants de la lèche-frite. Après une demi-heure de marche, la température atteint  $130^{\circ}$  dans la tour secondaire ; on met l'eau sur tous les réfrigérants et commence à pulvériser l'acide dans la tour secondaire pour le réchauffer un peu.

Quand au bout d'une heure de marche la température des gaz atteint  $200^{\circ}$  au sommet de la tour principale, on peut y commencer la pulvérisation de l'acide en se rapprochant peu à peu du débit normal.

L'arrêt donne lieu aux manœuvres inverses ; il faut avoir soin de laisser la lèche-frite pleine d'acide pour éviter la reprise d'humidité par la lave.

En marche normale, grâce au jeu du ventilateur qui donne une aspiration correspondant à 110 millimètres d'eau de vide, tout l'appareil marche en dépression, variant de 40 millimètres d'eau à l'entrée de la tour jusqu'à 70 millimètres à la sortie du récupérateur, la répartition anormale des dépressions indique un mauvais fonctionnement des caisses à coke.

La température des gaz, qui est de 1000 à 1200° en moyenne à l'entrée doit atteindre au moins 220 à 240° à la sortie, de façon à pouvoir évaporer l'eau de l'acide faible admis dans la tour secondaire. A la sortie du récupérateur la température n'est plus que de 140 à 165°, mais le jeu des réfrigérants est souvent insuffisant pour l'abaisser suffisamment, la caisse à coke travaille encore à chaud. Le gaz encore humide et mêlé de brouillards sulfuriques sort du ventilateur entre 60 et 65° ; il y a donc fatalement des condensations acides dans le carneau, et il est bon de le recouvrir d'une couche de bitume ; on prend également la précaution d'injecter de l'eau dans le ventilateur.

L'acide, admis à la température ordinaire au sommet de la tour secondaire, sort du récupérateur à 45°, grâce aux réfrigérants de sa cuvette ; nous avons vu qu'il sort de la lèche-frite à 30° au moins.

Le rendement en monohydrate  $\text{SO}^{\text{H}}\text{H}^2$  effectivement récupéré dans l'acide concentré peut atteindre 94 à 97 o/o ; la perte principale se fait dans la caisse à coke sous forme d'acide à 45-55 o/o, et dans le reste de la conduite sous forme de petites eaux à 20-30 o/o en moyenne.

Le débit gazeux est en effet considérable et doit être évalué à 250 000 ou 300 000 mètres cubes par jour, supposés mesurés à 0°. Or, suivant la marche de l'appareil, les gaz contiennent au mètre cube de 40 à 400 grammes de  $\text{SO}^{\text{H}}\text{H}^2$  à la sortie du récupérateur, de 2 à 5 grammes à la sortie du ventilateur. Cette dernière fraction, complétée par le départ d'un peu de gaz sulfureux (0,003 à 0,015 o/o en

volume) provenant de la dissociation de l'acide sulfurique, ou du soufre du combustible, constitue non seulement une perte, mais une gêne considérable pour l'usine car elle est rejetée presque tout entière à l'état de brouillard. On atténue les pertes en renvoyant à la tour secondaire les liquides condensés dans la caisse à coke.

La dépense de combustible est de 10 à 12 tonnes de charbon pour 100 tonnes d'acide concentré obtenu.

Tous ces chiffres sont relatifs à la production d'acide titrant 92,5 o/o de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  ; pour les maintenir il est nécessaire de réduire la production si l'on élève le titre. Ainsi, un Gaillard fournissant par jour 50 tonnes d'acide à 92,5 o/o ne peut guère fournir plus de 30 tonnes d'acide à 97,5 o/o, en même temps d'ailleurs la lave fatigue et l'on trouve plus de sulfates dissous dans l'acide concentré. De même enfin, la dilution de l'acide initial influe très nettement sur le rendement horaire, qui baisse de moitié quand on fait varier de 72,5 à 64 o/o la concentration des acides traités.

### CONCENTRATION PAR LE PROCÉDÉ KESSLER

L'appareil Kessler est basé sur le principe suivant :

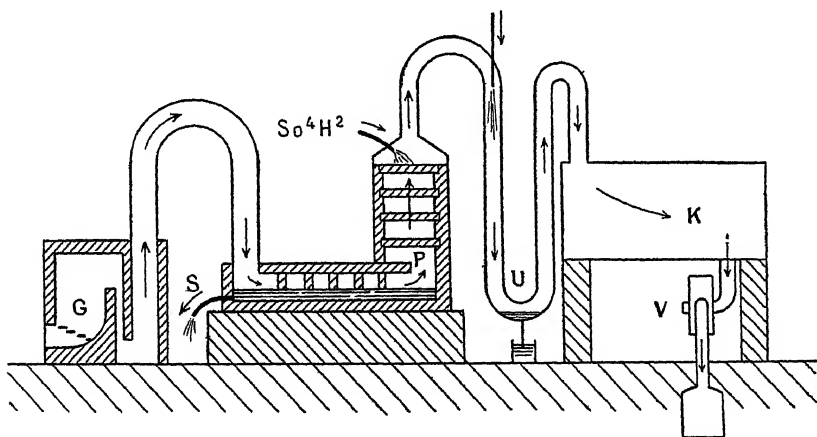


Fig. 245.

Des flammes provenant d'un gazogène G passent avec ou sans barbotage léger sur de l'acide sulfurique de température et concentration continuellement variables, qui s'écoule à la rencontre des gaz chauds dans une caisse de Volvic S, dite saturax (fig. 245).

Les gaz et les vapeurs entraînés s'engagent alors dans une colonne à plateaux P, analogue aux colonnes de rectification, dite récupérateur, qui fait corps avec le satureur, et au sommet de laquelle on admet l'acide faible à concentrer. Il y a donc de cette façon échauffement et évaporation méthodiques des liquides, avec utilisation optima des calories du courant gazeux.

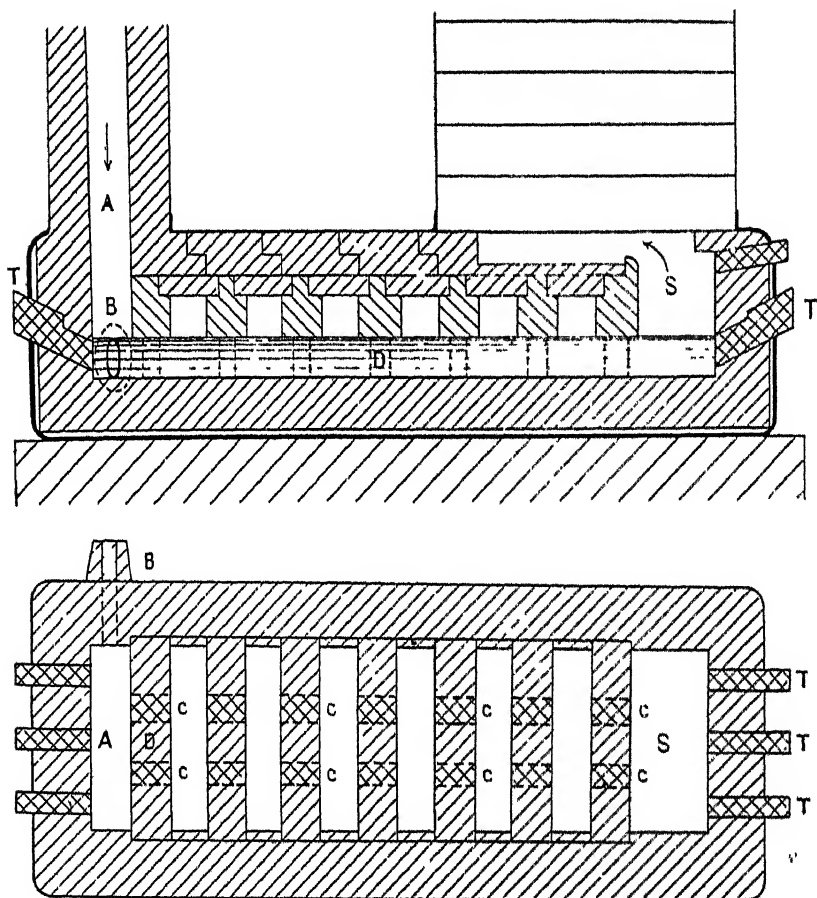


Fig. 246.

Après passage dans des tubes de condensation U, qui recueillent de petites eaux sulfuriques, les vapeurs et les brouillards acides sont retenus dans une caisse à coke K sur laquelle tire un ventilateur V.

Nous allons d'abord donner quelques détails de construction sur

Le saturex est une caisse plate et allongée de dalles de Volvic, reposant sur un socle de 1 m. 50 à 2 mètres de haut (fig. 198). Il a 4 m. 50 de long, 1 m. 80 de large et 1 mètre de haut à l'extérieur ; les parois ont 0 m. 35 d'épaisseur et sont formées de grandes dalles de Volvic imbriquées et cimentées par un mélange de silicate de soude épais, de poudre de Volvic et d'amiante. Une chemise de plomb de 10 millimètres d'épaisseur l'entoure complètement, elle est séparée des dalles par un matelas de 2 à 3 centimètres de poudre de Volvic. Des frettes d'acier maintiennent le tout.

Un trop-plein latéral à bec B permet l'écoulement de l'acide concentré, et deux ouvertures allongées A et S de 25 et 30 centimètres de large sur 1 m. 10 de long servent à l'entrée et à la sortie des gaz.

Du dôme descendent sept barrages transversaux D, parallèles aux trous à gaz, formés de dalles de Volvic de 0 m. 25 de large, reposant sur des cales C, et laissant 0 m. 15 d'intervalle libre entre leur base et le fond du saturex. Ce sont ces barrages qui, affleurant au bain acide, forceront les gaz à lécher le liquide et même à y pénétrer quelque peu. On améliore encore le fonctionnement en réduisant progressivement de quelques centimètres la longueur de ces pendentifs au voisinage du récupérateur, pour tenir compte de la pente du liquide, sans cesse réalimenté par l'acide provenant de la colonne à plateaux.

Enfin, en face de chaque couloir ménagé entre les cales de soutien, la caisse du saturex est percée de trous T servant au nettoyage, et fermés en temps normal à l'aide de tampons de lave.

Le récupérateur est une colonne carrée de 1 m. 40 de côté, formée par l'empilement de 5 plateaux à cuvette en lave de 0 m. 25 d'épaisseur. Des trous latéraux T' sont percés pour le nettoyage, ils sont obturés en marche normale à l'aide de tampons. Tout l'ensemble est entouré d'une chemise de plomb, qui continue la chemise du saturex et se raccorde par le haut à un dôme en forme de pyramide tronquée branchée sur les appareils de condensation. Le plomb du dôme n'a que 4 millimètres d'épaisseur, au voisinage du sommet il est traversé par le siphon d'alimentation en acide faible.

Chaque plateau est percé de 24 ouvertures ovales, de 12 centimètres de long sur 6 de large, garnies d'un manchon protecteur de porcelaine ou de quartz fondu qui dépasse les extrémités du canal de 2 à 3 centimètres ; une cloche de porcelaine ou de quartz portant intérieurement deux arêtes de soutien est placée au-dessus de chaque ouverture ; elle descend plus bas que le bord du manchon (fig. 247).

Ces cloches assurent le barbotage des gaz à travers les liquides qui descendent dans le récupérateur et dont le trop-plein, à chaque plateau, s'écoule par une ouverture circulaire de 8 centimètres de diamè-

tre, logée latéralement, alternativement en avant et en arrière quand on descend la suite des plateaux.

A l'appareil Kessler proprement dit est annexé un réfrigérant qui reçoit l'acide concentré du trop-plein. C'est un bac en plomb de 1 m. 45 de haut, et 1 m. 15 de large, couvert par un dôme pour éviter les rentrées de vapeur d'eau. L'acide chaud tombe dans un tube de Volvic V perforé à la base qui empêche le contact direct entre l'acide chaud et le serpentín de réfrigération. Celui est enroulé autour du tube de Volvic et une cloison médiane M force le liquide à remonter par trop-plein dans la seconde moitié du bac ; il y rencontre un second réfrigérant R'. C'est par le bas que se fait la prise d'acide froid (fig. 248).

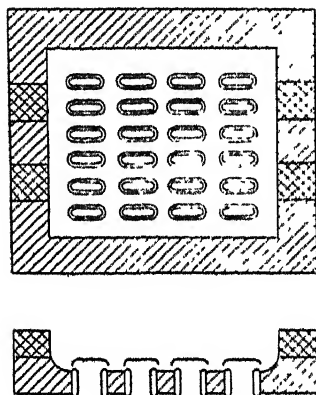


Fig. 247.

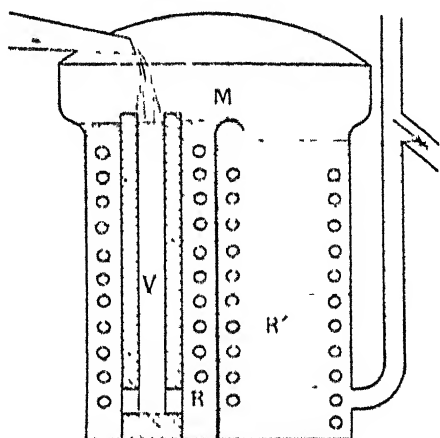


Fig. 248.

Du récupérateur les gaz passent dans un tube en U de 0 m. 50 de diamètre et 3 mètres de hauteur totale. Dans la première branche on pulvérise de l'eau ou mieux de petites eaux acides froides pour faciliter la condensation ; une caisse à coke arrête les dernières fumées. Le ventilateur de queue débite de 40 à 60 mètres cubes à la minute.

Souvent le circuit se bifurque à la sortie des tubes en U, avec vanne mobile V, pour permettre la mise hors circuit de la caisse à coke et l'envoi des gaz, soit au carneau de la cheminée, soit à une caisse de secours.

*Marche du Kessler.* — La mise en train du Kessler est plus délicate que celle du Gaillard, surtout si elle suit une période de répara-

tion. On doit admettre progressivement les gaz chauds pour sécher doucement la maçonnerie de forme assez compliquée et cette première phase peut durer de 3 à 4 jours.

On admet alors l'acide à 52° B<sup>é</sup> en haut des plateaux, et fait tourner le ventilateur. Le jeu du gazogène s'active, le saturex s'échauffe et le tirage est réglé pour arriver à 750° en 3 ou 4 jours. La température est montée pendant ce temps dans la colonne à plateaux, où elle est réglée par l'écoulement d'acide, de façon à ne pas dépasser 175° à la base et 110° en haut.

Un appareil du type précédemment décrit peut fournir en moyenne 15 à 17 tonnes d'acide concentré, quand on part d'acide faible à 68 o/o ; le débit du ventilateur est de 40 mètres cubes d'air à la minute.

On pourrait peut-être aller à 20 tonnes de production journalière en augmentant le débit des gaz chauds, mais alors le rendement en acide concentré s'abaisse, on augmente les pertes dans les petites eaux et l'appareil, surchauffé, fatigue davantage. En même temps la dépense de combustible devient plus importante.

Voici quelques caractéristiques de marche d'un appareil moyen, pour l'allure normale et l'allure forcée.

	Marche normale	Marche forcée
Production . . . . .	12 t.	15 t.
Coke brûlé . . . . .	1300 kg.	1700 kg.
Température à l'entrée du saturex .	700°	900°
Température au premier plateau .	140°	158°
Température au dôme . . . . .	105°	112°
Température au ventilateur . . .	55°	66°
Pression aux brûleurs . . . . .	60 mm.	70 mm.

Le rendement en acide sulfurique récupérable peut difficilement atteindre 93 à 94 o/o. Encore faut-il faire rentrer dans le cycle 8 à 10 o/o de l'acide initial recueilli à 50 o/o dans la caisse à coke. On perd au moins 5 o/o dans les petites eaux des tubes en U et dans les fumées sortant du ventilateur. Celles-ci sont d'ailleurs souvent une gêne pour le voisinage et il arrive d'y trouver 12 à 15 grammes de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  au mètre cube, avec un peu de gaz sulfureux.

Quand on veut préparer de l'acide très concentré, par exemple passer de 93 o/o à 97 o/o de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , le rendement journalier tombe à moitié et la dépense en coko par tonne d'acide augmente beaucoup ; elle peut presque doubler. Le gazogène marche donc à son régime habituel, mais les sorties d'acide concentré sont réduites de moitié.

## APPAREIL DURON

C'est une variante de l'appareil Kessler, dont l'emploi s'est généralisé pendant la guerre, principalement en Allemagne, sans doute après le pillage des documents de notre compatriote à Wiesbaden.

La principale différence d'avec le Kessler consiste en ce que le saturex est divisé par des cloisons longitudinales, généralement au nombre de quatre, portées par des cales de Volvic de 10 à 12 centimètres de haut, comme les pendentifs transversaux du Kessler.

Ces cloisons n'arrivent pas aux extrémités du saturex (fig. 249) et les cinq carreaux longitudinaux qu'elles limitent sont fermés, pour les carreaux de rang pair à l'opposé du point d'arrivée A des gaz, pour les carreaux de rang impair du côté de l'arrivée.

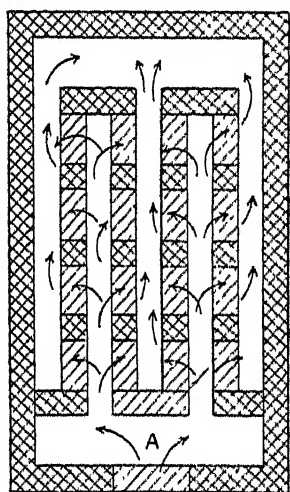


Fig. 249.

Les gaz chauds pénètrent donc dans les deux carreaux de rang pair et passent dans les autres entre les cales de soutien des cloisons ; ils traversent en ces points la couche d'acide et grâce à ce contact parfait, répété sur une grande longueur, ils entraînent facilement la vapeur d'eau. Mais ce cloisonnement compliqué rend malheureusement difficile le nettoyage du saturex.

Une autre différence d'avec le Kessler, et peut-être moins heureuse, consiste dans l'emploi de ferro-silicium pour la fabrication des plateaux du récupérateur ; on leur reproche de se briser assez facilement et de laisser couler l'acide par les fentes avant qu'il ait eu le temps de perdre méthodiquement son excès d'eau.

Un appareil de type moyen présente sensiblement les caractéristiques de marche du Kessler, la dépense de coke étant seulement un peu plus faible, de l'ordre de 10 o/o du poids d'acide concentré obtenu.

En marche intensive ce dernier avantage serait encore plus marqué. L'appareil se prêterait également mieux à l'obtention d'acides de forte concentration.

Voici en effet deux caractéristiques de marche :

	Production d'acide à 97,5 o/o	D'acide à 97,5 o/o
Production journalière . .	15 tonnes	10 tonnes
Température à l'entrée du saturex . . . . .	750°	800°
Coke brûlé . . . . .	1500 à 1800 kg.	1500 à 1600 kg.
Coke brûlé à la tonne d'acide.	100 à 120	150 à 160

*Appareil Gilchrist.* — C'est une réplique fortement amplifiée du Kessler à production 4 à 6 fois plus considérable.

Le saturer a 12 m. 50 de long sur 3 de large, il est suivi d'une

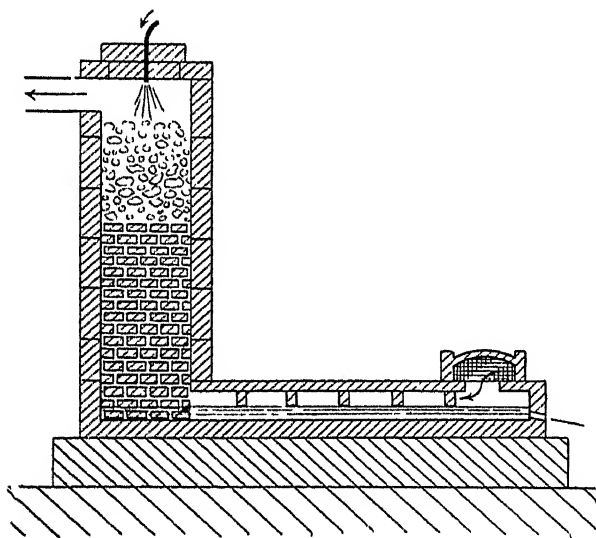


Fig 250

tour carrée de 15 mètres de haut sur 5 de large, remplie de briques à serrage croissant vers le haut sur 7 m. 50, puis de morceaux de quartz sur 3 mètres, enfin de petits anneaux de Raschig, qu'on arrose d'acide faible. Les fumées sont recueillies dans une tour analogue, de 5 m. 50 de base et 6 mètres de haut (fig. 250)

En marche normale la température des gaz est de 790° à l'entrée du saturer, 235° à la base de la tour et 120° au sommet ; la tour de récupération travaille à température relativement élevée, supérieure à 100°, et fournit par suite un acide assez concentré, titrant environ 57 o/o de  $\text{SO}_4\text{H}^2$ . Un appareil produisant 80 tonnes d'acide concentré exige une dépense de 7 à 8 tonnes de coke au gazogène ; sa marche est donc

aussi économique que celle d'un Gaillard. Mais les gaz de queue contiennent encore 15 à 20 grammes d'acide au mètre cube et il est nécessaire de les épurer davantage avant de les envoyer à la cheminée.

### CONCENTRATION EN CASCADE

Après avoir eu un grand succès, surtout en Angleterre, ces appareils sont plutôt en régression malgré les efforts que l'on a faits pour améliorer les matériaux de construction

Ils sont basés sur le principe suivant :

L'acide faible descend une série de vases communiquant par trop-

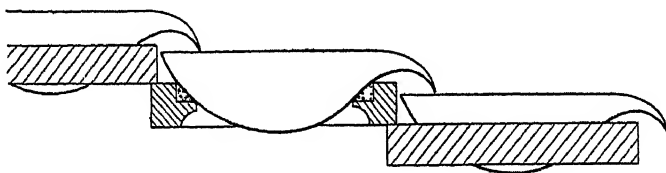


Fig. 251.

plein, chauffés par les flammes d'un foyer situé à l'opposé du point d'alimentation; les gaz chauds passent soit en-dessous des vases, soit à la fois au-dessus et au-dessous. Avec un nombre suffisamment grand d'organes en cascade, on peut ainsi méthodiquement évaporer l'eau de

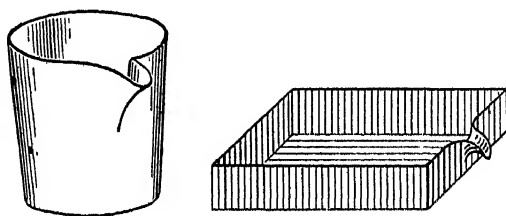


Fig. 252.

l'acide et amener le liquide final à une concentration de 92-93 o/o en  $\text{SO}_4\text{H}^2$ .

L'emploi de cuvettes en porcelaine dans l'appareil initial de Négrier, puis dans l'appareil de Benker à éléments beaucoup plus nombreux, a donné lieu à de nombreuses ruptures; la substitution du quartz fondu à la porcelaine, ou du ferrosilicium, n'a pas diminué les inconvénients des dépôts de sulfates qui provoquent des coups de feu accompagnés

de débordements et de ruptures, ou qui cristallisent dans les fentes fréquentes de cette matière. Avec le vitréosil, dont nous avons déjà

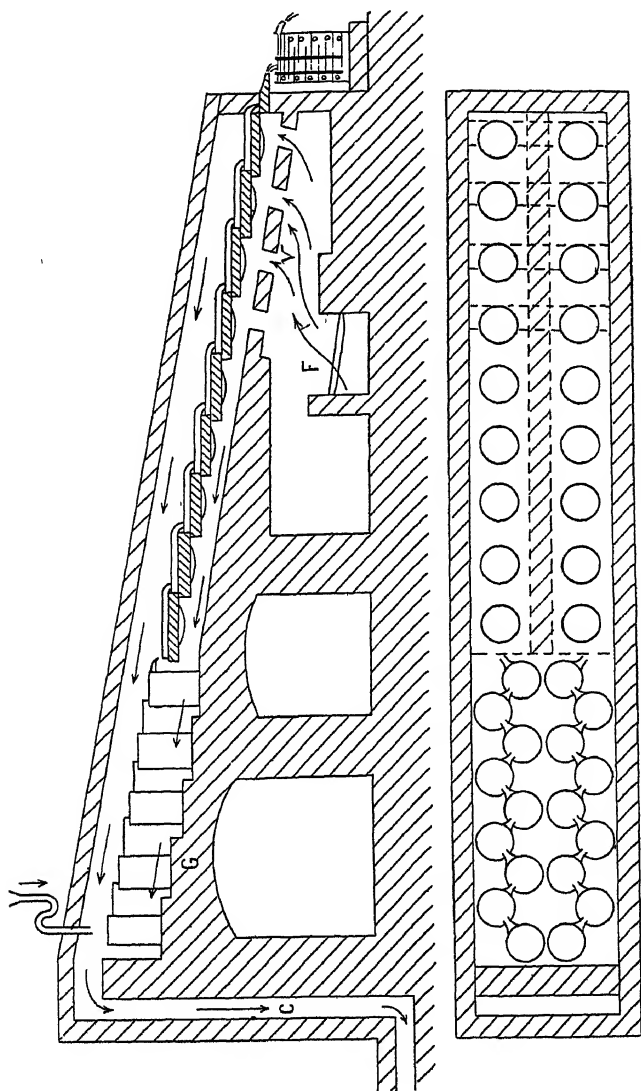


Fig 253

parlé, la matière est moins bulleuse et moins épaisse, et les chances d'accidents sont notablement réduites.

Les vases de concentration généralement adoptés sont de trois types distincts :

La majeure partie est constituée par des cuvettes en forme de calottes sphériques de 30 centimètres de diamètre et 14 centimètres de profondeur, elles portent un bec allongé et recourbé pour bien accompagner l'acide de trop-plein, la largeur au raccord avec la cuvette est de 7 cm. 5, pour parer à tout débordement provenant d'une ébullition tumultueuse (fig. 251).

On emploie dans les parties froides de la cascade des vases profonds, légèrement tronconiques, de 55 centimètres de profondeur et 25 centimètres de diamètre moyen, ou encore des bassins plats de 30 x 60 centimètres et 10 centimètres seulement de profondeur (fig. 252). Ces deux types sont aussi munis de larges becs de trop-plein.

L'appareil comporte un ensemble de gradins portant des logements pour le placement des cuvettes et des vases, logements qui sont perforés complètement en leur centre, dans les appareils récents, de façon à réaliser un chauffage direct.

Chaque dalle du gradin porte ainsi une cuvette, ou deux cuvettes placées symétriquement quand deux cascades sont réunies dans le même appareil (fig. 253), un point d'amiante ou de mastic d'amiante, calcaire et huile de lin, assure l'étanchéité de l'ensemble. Les vases cylindriques, trop lourds, reposent directement sur des gradins chauffés par dessus G.

La figure 253 représente la coupe verticale et horizontale d'un appareil fournissant 5 tonnes d'acide concentré par jour avec 30 vases profonds et 50 cuvettes, groupés en deux files; la communication entre vases profonds est assurée en zig-zag pour raccourcir un peu la partie haute de l'appareil.

L'ensemble occupe ainsi un massif de 14 m. 50 de long sur 1 m. 75 de large; à l'intérieur 4 mètres sont occupés en projection horizontale par les vases cylindriques, 9 mètres par les cuvettes, la hauteur au-dessus du sol varie entre 4 m. 20 et 2 m. 10.

L'espace occupé par ces gradins est voûté, et, conjointement avec l'espace ménagé sous les cuvettes ou entre les vases, forme cheminée de tirage, raccordée par le carneau vertical C à une caisse à coke puis à une cheminée élevée.

Le chauffage de la cascade est assuré par un foyer F situé en dessous, presque au milieu de la cascade des cuvettes; les flammes n'agissent sur celles-ci qu'indirectement, après avoir traversé une voûte perforée V de 3 mètres de long qui les répartit pour éviter les coups de feu.

L'acide concentré s'écoule à la base dans une série de réfrigérants du type ordinaire.

Si l'on pouvait arriver à supprimer toute rupture de vase ou tout débordement, le rendement en acide récupéré sous forme concentrée

serait comparable à celui du Kessler, mais la dépense de combustible est souvent double et l'on doit fréquemment racler le fond des cuvettes par des portes de travail latérales, pour enlever les dépôts formés dans l'acide concentré.

Avec l'ironac, fonte siliceuse, la Haughton's Metallic Packing C<sup>o</sup> a pu construire des cascades métalliques, formées de réservoirs plats, de

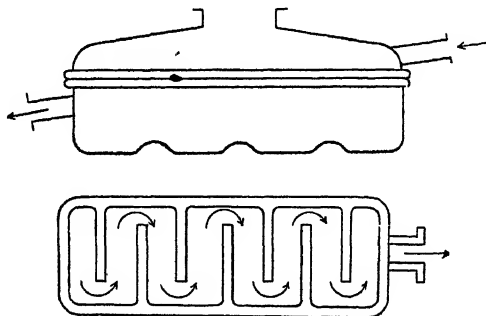


Fig. 254.

80 centimètres sur 50 centimètres, et 15 centimètres de profondeur raccordés par des tubulures et où les échanges de chaleur sont facilités par la forme ondulée du fond et la présence de barrages, qui forcent l'acide à circuler en zig-zag dans chaque élément (fig. 254).

### APPAREILS PAULING

Pour terminer nous signalerons rapidement l'emploi d'appareils de concentration en ferrosilicium ou en fonte spéciale, formés d'une chaudière de 2 mètres cubes, surmontée d'une colonne de 3 à 4 mètres doublée de briques et remplie d'anneaux de Raschig. L'ensemble travaille comme un appareil de distillation à colonne; il débite de la vapeur d'eau aux réfrigérants et de l'acide concentré à la base de la chaudière.

Il y avait à Höchst, pendant la guerre, 110 appareils chauffés au gaz capables de fournir chacun 15 tonnes d'acide à 96 o/o de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  par jour.

### COMPARAISON DES PROCÉDÉS

En même temps que les appareils Pauling, les Gaillard et les Kessler de grande capacité sont les deux types d'appareils à recommander pour les fabrications importantes; tous sont pratiquement équivalents comme

frais de fabrication, comme dépense de combustible, bien qu'il paraisse peut être moins coûteux d'installer un Gaillard qu'un Kessler, et moins coûteux d'exploiter un Pauling qu'un Gaillard.

Pour de petites fabrications, le Kessler sera plus indiqué, mais alors le coût d'installation devient relativement considérable; dans tous les cas il est cependant préférable aux appareils à cascade que l'on ne peut confier à tout le monde, tant ils sont sujets à de multiples causes de dérangement.

Voici en effet pour la période 1916-1917 les frais d'installation et d'exploitation (amortissement compris) rapportés à la tonne d'acide concentré produit par jour.

	Installation	Exploitation	Coke brûlé
Appareils à cascade Benker.	5 200 fr.	35 fr.	220 kgs.
— Kessler .	5 000 fr.	30 fr.	100-160 kgs.
— Gaillard .	4 000 fr.	30 fr.	110 kgs.

Si l'on tient compte du fait que la chaleur de déshydratation de l'acide est notablement inférieure à la chaleur de vaporisation de l'eau extraite, on ne peut s'empêcher de penser que le bilan thermique de ces appareils est loin d'être brillant.

L'importance relative de leurs surfaces latérales et leur forme parfois élancée sont en effet des plus favorables aux pertes par radiation, enfin rien n'a été prévu pour la récupération des calories emportées par les acides chauds.

On pourrait se faire une idée de l'utilisation de la chaleur dans les appareils Gaillard à l'aide du tableau suivant, qui localise approximativement les pertes de chaleurs, comptées en pour cent de l'apport calorifique total provenant du coke.

Gazogène et chambre de combustion . . .	32 o/o
Rayonnement de la tour principale. . . .	9
Rayonnement de la tour secondaire . . .	2
Rayonnement de la caisse à coke . . . .	5
Chaleur emportée par l'acide concentré . .	13
Chaleur emportée par l'acide du séparateur.	<u>70 o/o</u>

Si l'on ajoute à ce bilan les pertes correspondant aux gaz chauds, on voit combien faible est l'utilisation de la chaleur de combustion du coke. Les pertes dans le gazogène sont assez normales; on ne peut guère réduire le rayonnement des tours et de la caisse à coke, mais il faudrait trouver un modèle simple d'échangeur pour retrouver une partie des calories perdues par les acides chauds; le rendement thermique en serait presque doublé.

# PRÉCIPITATION ÉLECTRIQUE DES FUMÉES

Quand on veut filtrer un gaz des suspensions liquides ou solides qu'il contient, l'établissement de caisses à coke suffisamment hautes, à couches de coke soigneusement classées, peut donner un résultat complètement satisfaisant. Mais on peut, avec un encombrement moindre, et sans augmenter notablement les frais d'exploitation remplacer souvent cette filtration mécanique par une épuration électrostatique.

Déjà tentée au début du XIX<sup>e</sup> siècle, la condensation électrique des poussières liquides et solides n'a été mise au point que tout récemment : l'américain Cottrell a fait passer dans la pratique les dispositifs d'étude de l'école anglo-française qui s'est occupée de l'ionisation des gaz. Nous ne retiendrons de ce chapitre de la physique que la partie essentielle à la compréhension de notre sujet.

Nous allons chercher la nature et la valeur des forces qui s'exercent sur une poussière très fine, située dans un champ électrique, et suffisamment conductrice en surface.

Supposons d'abord immobile l'atmosphère dans laquelle flotte la poussière; chaque grain est soumis à l'action des forces électriques, des forces de frottement et des forces de pesanteur.

Les forces électriques sont dues à la réaction du champ sur les charges induites à la surface du grain conducteur et sur les charges provenant de l'ionisation de l'atmosphère et captées par la particule étudiée.

Soient alors  $x, y, z$  les coordonnées du centre de la poussière,  $ds$  son rayon moyen,  $X, Y, Z$ , les composantes suivant les trois axes du champ  $H$  au centre du grain,  $ds$  sera encore l'élément d'arc compté suivant les lignes de force.

Les charges induites sont de la forme  $\lambda H$ , de sorte que l'action du champ sur ces charges égales et de signe contraire aura pour composante suivant  $ox$  :

$$-KH(X - dX) + KH(X + dX) = 2KHdX$$

$K$  étant un coefficient qui ne dépend que de la forme de la particule et de la nature du diélectrique dans lequel elle flotte. Mais on a :

$$X = H \frac{dx}{ds} \quad dX = \left( \frac{dH}{ds} \frac{dx}{ds} + H \frac{d^2x}{ds^2} \right) ds.$$

La composante suivant  $ox$  de l'action du champ sur les charges induites peut donc s'écrire :

$$2KH \frac{dH}{ds} \frac{dx}{ds} ds + 2KH^2 \frac{d^2x}{ds^2} ds.$$

En appelant  $\alpha, \beta, \gamma; l, m, n$ , les cosinus des angles formés par les axes de coordonnées respectivement avec la tangente aux lignes de force et avec leur normale principale, on a, d'après les formules de Frenet,  $R$  étant le rayon de courbure principale :

$$\cos \alpha = \frac{dx}{ds} \dots \cos l = R \frac{d^2x}{ds^2} \dots$$

de sorte que les composantes des forces exercées sur les charges induites ont pour valeurs :

$$\left\{ \begin{array}{l} 2KH \frac{dH}{ds} \cos \alpha ds + \frac{2KH^2}{R} \cos l ds \\ 2KH \frac{dH}{ds} \cos \beta ds + \frac{2KH^2}{R} \cos m ds \\ 2KH \frac{dH}{ds} \cos \gamma ds + \frac{2KH^2}{R} \cos n ds \end{array} \right.$$

Cette force, égale en valeur absolue à :

$$F = 2KH ds \sqrt{\frac{H^2}{R^2} + \left(\frac{dH}{ds}\right)^2}$$

peut se décomposer en deux autres rectangulaires. l'une dirigée suivant la tangente aux lignes de force et égale à  $2KH \frac{dH}{ds}$ , l'autre dirigée suivant la normale principale et égale à  $\frac{2KH^2}{R} ds$ ; la première tient compte de la variation linéaire du champ, la seconde tient compte de sa courbure

A la première force due aux phénomènes d'induction, s'ajoute l'action  $F' = He$  exercée par le champ sur la charge  $e$  captée par la poussière aux dépens des électrons libérés par l'ionisation de l'atmosphère, cette force est encore dirigée dans le sens de la tangente aux lignes de force.

Quant aux forces de frottement et de pesanteur elles sont faciles à calculer.

Avec des grains de poussière très fins, le frottement est assez fort pour que la vitesse  $v$ , de déplacement reste faible; la résistance exercée est alors proportionnelle à cette vitesse et au rayon du grain; dans un gaz de viscosité  $\eta$ , on peut l'écrire :

$$f = \sigma \pi \eta v ds$$

On peut négliger l'influence de la pesanteur égale, pour un grain de masse spécifique  $\rho$ , flottant dans une atmosphère de masse spécifique  $\rho_0$ , à :

$$\frac{4}{3} \pi g (\rho - \rho_0) ds^3.$$

*Cas particuliers.* — Le problème se simplifie quand on suppose que le champ préexistant  $H$  possède une distribution simple pratiquement inaltérée par les charges des grains. C'est ce qui arrive pour les champs parallèles, cylindriques ou sphériques.

Dans le cas d'un champ parallèle, les lignes de forces sont des droites parallèles et le champ est uniforme; on a donc :

$$\frac{1}{R} = 0 \quad \frac{dH}{ds} = 0, \quad \text{d'où } F = 0.$$

Les forces dues aux charges induites deviennent nulles, et seule subsiste l'action directrice constante  $F'' = eH$  due aux charges captées par les particules en suspension, et dirigée dans le sens des lignes de force.

Dans le cas d'un champ cylindrique, dont les lignes de force sont des droites divergentes s'appuyant normalement sur l'axe du cylindre définissant le champ, considérons ce qui se passe entre deux plans normaux à cet axe dans l'espace limité par deux nappes de lignes de force. La valeur du champ est constante sur tout cylindre coaxial au champ lui-même; appelons  $\sigma$  la surface découpée entre les deux plans et les deux nappes de lignes de force par le cylindre correspondant à  $H$ ,  $\sigma + d\sigma$  la surface infiniment voisine correspondant à  $H + dH$  (fig. 255)  $\sigma$  est de la forme  $\sigma = C's$   $s$  étant la longueur des lignes de force comptée à partir de l'axe, on a donc :  $d\sigma = C'ds$ .

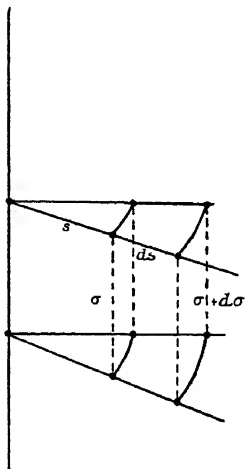


Fig. 255.

Mais en appliquant le théorème de Gauss au flux qui traverse le volume compris entre  $\sigma$  et  $\sigma + d\sigma$ , on trouve :

$$- H\sigma + (H + dH)(\sigma + d\sigma) = 0$$

puisque nous négligeons les charges portées par les granules vis-à-vis

de la valeur du flux. On a donc en ne tenant compte que des infiniments petits du premier ordre :

$$Hd\sigma + \sigma dH = 0$$

ou, en substituant :

$$Hds + sdH = 0 \quad \frac{dH}{H} + \frac{ds}{s} = 0$$

d'où en intégrant :

$$H = \frac{C}{s}$$

La courbure du champ est encore nulle dans ce cas, mais la valeur du champ varie quand on s'écarte de l'axe; l'action sur les charges induites n'est donc plus rigoureusement nulle mais égale à

$$F = 2KH \frac{dH}{ds} ds = -2K \frac{C^2}{s^3} ds.$$

De même, en considérant le flux émis à l'intérieur d'un cône formé de lignes de force convergeant au centre, on trouverait dans un champ à distribution sphérique les valeurs :

$$H = \frac{C_1}{s^2}$$

$$F = -2K \frac{C_1^2}{s^5} ds.$$

Cette action due aux charges induites est très faible pour des poussières très ténues, surtout lorsqu'on se place loin de l'axe ou loin du centre du champ.

Il ne subsiste plus guère alors que l'effet directeur du champ sur les charges captées aux dépens de l'atmosphère ionisée, et de la forme  $F' = eH$ , indépendante de la grosseur de la poussière.

Cette force est égale dans le champ cylindrique à :

$$F' = \frac{Ce}{s}$$

et dans le champ sphérique à :

$$F' = \frac{C_1 e}{s^2}$$

D'ailleurs en écrivant de deux façons différentes le travail des forces électriques entre deux surfaces équipotentiellles, on peut calculer  $C$  et  $C_1$ .  $V$  et  $V'$  étant les deux valeurs des potentiels correspondants, on doit avoir :

$$\int_s^{s'} Hds = V - V'$$

Pour le champ cylindrique :

$$C \int_s^{s'} \frac{ds}{s} = V - V',$$

d'où :

$$C = \frac{V - V'}{\log \frac{s'}{s}}$$

Pour le champ sphérique :

$$C_1 \int_s^{s'} \frac{ds}{s^2} = V - V'$$

d'où :

$$C_1 = \frac{V - V'}{\frac{1}{s} - \frac{1}{s'}}.$$

*Mobilité des grains de poussière.* — Revenons au cas plus simple d'un champ électrique parallèle.

Chaque particule (en négligeant la pesanteur) est soumise alors à la seule action d'origine électrique :

$$F' = eH$$

dirigée dans le sens des lignes de force, et au frottement dirigé en sens contraire :

$$f' = 6\pi\eta Vr$$

$r$  désignant le rayon de la particule.

La vitesse atteint bientôt une valeur limite constante  $V_1$  quand les deux forces antagonistes sont égales, c'est-à-dire quand :

$$eH = 6\pi\eta V_1 r$$

d'où :

$$V_1 = \frac{e}{6\pi\eta r} H.$$

Le coefficient  $K = \frac{e}{6\pi\eta r}$  qui relie la vitesse limite au champ .

$$V_1 = KH$$

est appelé mobilité de la particule ; c'est l'un des facteurs essentiels des calculs d'appareils de captation électrique. On peut tirer de sa détermination des indications utiles sur la constitution même des grains de poussière.

En effet, la charge  $e$  portée par une particule en suspension ne pro-

vient que des ions produits dans l'atmosphère ambiante ; elle est donc égale à un électron, soit  $4,2 \cdot 10^{-10}$  unités électrostatiques C. G. S., et comme dans l'air, par exemple, on a pour la température ordinaire  $\eta = 1,7 \cdot 10^{-1}$ , on en déduit :

$$r = \frac{1,3 \cdot 10^{-7}}{K}$$

qui donne leur rayon moyen.

En déterminant le poids  $P$  de poussière recueillie dans un volume  $V$  et sa masse spécifique  $\rho$ , on peut en déduire le nombre  $n$  de grains flottant par unité de volume, car :

$$P = nV \cdot \frac{4}{3} \pi \rho g r^3,$$

d'où :

$$n = \frac{3P}{\pi \rho g r^3 V}$$

La mesure des mobilités est très facile quand tous les grains de poussière sont identiques.

Le gaz dans lequel ils flottent est envoyé avec une vitesse régulière  $V$  entre deux électrodes planes parallèles  $AB, A'B'$  (fig. 256) de longueur  $l$ , et distantes de  $d$ , on établit entre elles une différence de potentiel  $E$ .

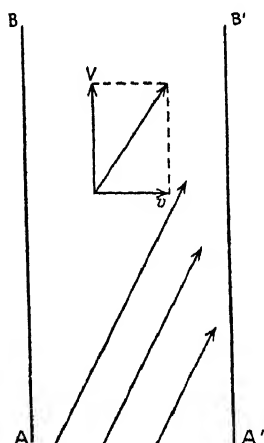


Fig. 256.

Le champ constant intérieur :  $H = \frac{E}{d}$  donne aux poussières de chaque signe une vitesse transversale  $v = \frac{KE}{d}$ , qui se com-

bine avec la vitesse d'entraînement du gaz pour rabattre obliquement toutes les poussières vers l'une et l'autre des deux électrodes ; l'angle que font leurs trajectoires avec la direction du courant gazeux est défini par la relation :

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{v}{V}.$$

Si l'on fait croître progressivement la différence de potentiel  $E$ , il arrivera un moment où toutes les particules chargées arrivant en  $AA'$  seront captées sur l'électrode  $BB'$ . A ce moment la différence de potentiel prendra une valeur  $E'$  telle que :

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{d}{l} = \frac{v}{V}$$

d'où :

$$K = \frac{d^3}{l} \frac{V}{E'}$$

Avec les gaz d'un Gaillard, où l'ionisation de l'atmosphère est réalisée par la production de flammes à la base de l'appareil, nous avons trouvé pour les valeurs de  $E'$  des valeurs assez nettes, ce qui indique un calibrage assez régulier des gouttelettes d'acide dans la fumée. En prenant les valeurs moyennes de déterminations faites à différentes températures, on obtient pour les mobilités les valeurs suivantes, en unités C. G. S.

Température	Mobilités
$\overline{55^0}$	$\overline{15,1 \cdot 10^{-4}}$
$52^0$	$13,6 \cdot 10^{-4}$
$32^0$	$4,9 \cdot 10^{-4}$
$24^0$	$2,4 \cdot 10^{-4}$

Autrement dit, dans un champ correspondant à une baisse de 1 volt par centimètre, la vitesse acquise par ces gouttelettes d'acide n'est que de quelques  $\mu$  à la seconde.

On remarquera la décroissance de mobilité due au refroidissement des gaz ; la cause n'en est pas seulement l'accroissement de viscosité du milieu gazeux, mais encore l'accroissement de diamètre des gouttelettes par condensation de vapeur d'eau à leur surface.

Enfin, des chiffres précédents, on a pu déduire pour rayon moyen les valeurs extrêmes :

$$0,8 \cdot 10^{-4} \text{ centimètres et } 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ centimètres}$$

qui sont de l'ordre du  $\mu$  également.

La pesée de l'acide recueilli amène à penser que ces gouttes extrêmement petites sont en nombre prodigieux dans les fumées sulfuriques, qui en contiendraient de  $3 \cdot 10^6$  à  $10^9$  par centimètre cube.

Quand on reçoit ces gouttelettes sur les électrodes qui produisent le champ directeur, chacune neutralise en arrivant au contact une charge superficielle égale en valeur absolue à la sienne, soit  $4,2 \cdot 10^{-10}$  unités C. G. S. électrostatiques, que doit sans cesse renouveler le générateur à haute tension qui alimente les électrodes.

Appelons alors  $d$  le débit des fumées exprimé en centimètre cube par seconde, le transport des charges amenées aux électrodes est susceptible d'y neutraliser par seconde :

$$n \cdot d \cdot 4,2 \cdot 10^{-10} \text{ unités électrostatiques}$$

ou

$$\frac{n.d.4.2.10^{-10}}{3.10^{10}} = n.d.1,4.10^{-20}$$

unités électromagnétiques, correspondant dans le même temps à un courant de :

$$n.d.1,4.10^{-19} \text{ ampères.}$$

Si E est la différence de potentiel à laquelle sont portées les électrodes, la dépense d'énergie correspond à une puissance de :

$$P = E.n.d.1,4.10^{-22} \text{ kilowatts.}$$

Pour un Gaillard débitant 80 mètres cubes à la minute,

$$d = \frac{80}{60} 10^6 = 1,33..10^6.$$

En prenant  $n = 10^9$ , on trouve pour la puissance théoriquement nécessaire :

$$P = E \times 10^9 \times 1,33.10^6 \times 1,4 \times 10^{-22} \text{ kw.} = 1,87.10^{-6} \text{ E hectowatt.}$$

En réalité, les fuites et l'émission surabondante des charges aux électrodes donnent dans la pratique un chiffre au moins dix fois plus fort au moins, mais cependant encore bien faible.

## TYPES D'AVANT-PROJETS DE CAPTATION DES FUMÉES

On peut se proposer d'arrêter les fumées, soit à l'aide d'électrodes planes, soit à l'aide d'électrodes cylindriques.

I. — Quand on choisit les électrodes planes, on peut faire passer les gaz dans une chambre à fumées cloisonnée verticalement par des électrodes reliées alternativement aux deux pôles d'un générateur de continu à haute tension.

Les gaz admis par le bas remontent à vitesse réduite dans ces chambres et y déposent leurs gouttelettes que nous supposons chargées au préalable.

Soit alors  $d$  le débit (en centimètre cube par seconde) du gaz à purifier,  $L$  et  $L'$  les dimensions de la base de la chambre à fumées,  $l$  sa hauteur (fig. 257).

Avec des compartiments allongés transversalement à la dimension  $L'$  constitués des électrodes distantes de  $\delta$ , on captera toutes les fumées si on leur fait parcourir transversalement cette longueur  $\delta$  pendant la montée du gaz.

Si  $v$  et  $V$  sont les vitesses des gouttelettes et du courant gazeux, on sait que l'on a :

$$v = \frac{KE}{\delta} \quad V = \frac{d}{L \times L'}$$

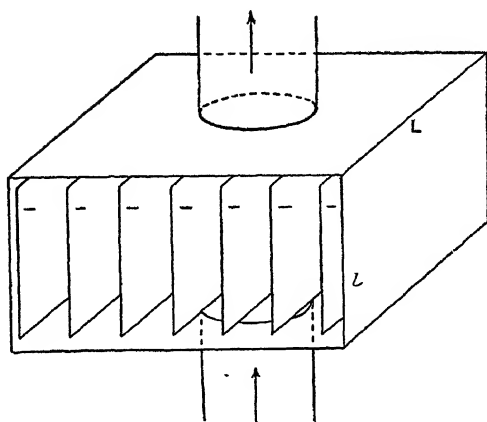


Fig. 257

$E$  et  $d$  étant respectivement la différence de potentiel entre deux électrodes et le débit gazeux. L'arrêt total des fumées exige :

$$\frac{v}{V} = \frac{\delta}{l}$$

ou :

$$\frac{KELl'}{\delta d} = \frac{\delta}{l}.$$

Mais comme la capacité de la chambre à fumées est :

$$C = LL'/l$$

on obtient la relation intéressante, indépendante d'une forme particulière d'appareil :

$$KCE = \delta^2 d.$$

Prenons par exemple  $\delta = 8$  centimètres  $d = 1,33 \cdot 10^6$  comme précédemment  $K = 17 \cdot 10^{-4}$  ce qui correspond à une température d'environ  $50^\circ$ , il vient alors :

$$C = \frac{5 \cdot 10^{10}}{E}.$$

Une chambre à fumées de 10 mètres cubes, travaillant sous 5.000

volts, avec des électrodes distantes de 8 centimètres suffirait donc pour un Gaillard, à condition que tout le brouillard acide soit chargé au préalable.

Dans la pratique, on préfère réaliser cette charge entre les électro-

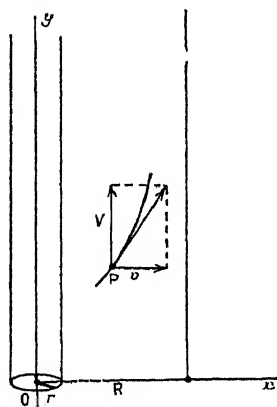


Fig. 258

des par un survoltage qui fait émettre des effluves aux conducteurs, il faut alors quadrupler à peu près la valeur de la différence de potentiel adoptée précédemment, tout en conservant le même volume de chambre, dont une partie seule travaille alors efficacement.

II. — On peut au contraire adopter des électrodes cylindriques, dont l'axe est occupé par une électrode filiforme, de signe contraire, généralement négatif pour faciliter l'émission des charges. Il est bon de revenir ici sur la trajectoire décrite alors par les particules dans le champ (fig. 258).

Une particule en mouvement sous la double action du champ et d'un courant gazeux régulier reste dans un plan de symétrie du système. Prenons dans ce plan l'axe du cylindre et la trace de sa base pour axes de coordonnées.

Une gouttelette située en  $P(x, y)$  est soumise à l'action d'une vitesse axiale constante :

$$\frac{dy}{dt} = V_0$$

et d'une vitesse radiale :

$$\frac{dx}{dt} = KH = \frac{KC}{x}.$$

En éliminant  $dt$ , il vient :

$$x dx = \frac{KC}{V_0} dy,$$

et en intégrant :

$$x^2 = \frac{2KC}{V_0} y + C^{te}.$$

La trajectoire sera donc une parabole ayant l'axe parallèle à celui du cylindre.

Soient alors  $r$  et  $R$  les rayons des deux électrodes ( $r < R$ ),  $L$  la longueur du cylindre. Si la particule qui décolle du cylindre central à l'orifice du tube est captée, toutes les autres le seront.

Or, pour celle-ci, on doit avoir  $x = r^2$  pour  $y = 0$ , et la trajectoire aura pour équation :

$$x^2 = \frac{2KC}{V_0} y + r^2.$$

Elle atteindra le cylindre extérieur au point  $x = R$   $y = L$  si on a :

$$R^2 = \frac{2KC}{V_0} L + r^2$$

ou :

$$\frac{2KC}{L} = V_0 (R^2 - r^2)$$

mais au facteur  $\pi$  près le second membre mesure justement le débit gazeux  $d$ , on a donc à réaliser la condition :

$$\frac{2KC}{L} = \frac{d}{\pi}$$

c'est-à-dire en tenant compte de la valeur déjà trouvée pour  $C$

$$2K \frac{V - V'}{\log_e \frac{R}{r}} = \frac{dL}{\pi}.$$

Avec une batterie de  $n$  tubes de ce genre mis en parallèle, il faut remplacer  $d$  par  $\frac{d}{n}$  pour calculer les caractéristiques de chacun.

Admettons alors qu'on prenne le plomb pour construire l'appareil ; on ne pourra guère dépasser 3 mètres pour longueur des tubes sans compliquer leur montage. Avec  $R = 20$  centimètres et  $r = 0,3$  centimètre on trouve que pour arrêter le brouillard d'un Gaillard, il faut satisfaire à la condition .

$$2.17 \cdot 10^{-4} \frac{V - V'}{\log_e \frac{200}{3}} = \frac{300}{\pi} \frac{1,33 \cdot 10^6}{n}$$

qui impose 10 tubes environ travaillant sous une différence de potentiel :  $V - V' = 60.000$  volts à  $60^\circ$  centigrades.

On remarquera d'ailleurs que dans tous les cas, il y a intérêt à recueillir un acide aussi concentré que possible, c'est-à-dire à travailler à température relativement élevée, ce qui a le nouvel avantage d'augmenter la mobilité et par suite de réduire la différence de potentiel nécessaire. Il est bon à ce point de vue de ne pas dépasser une chute de potentiel de 4000 à 5000 volts au centimètre, sinon un arc s'amorce vite entre les électrodes, surtout quand l'électrode centrale est l'électrode positive.

## TECHNIQUE DE LA CAPTATION DES FUMÉES

La mise en pratique de la captation électrostatique des fumées ou des poussières exige tout d'abord la réalisation d'un champ électrique de direction constante entre deux électrodes à haut potentiel

Les difficultés d'isolement ne permettent pas d'employer dans ce but des génératrices bobinées spécialement, les machines électrostatiques ordinaires sont trop sujettes aux difficultés d'amorçage et l'on ne peut compter avec elles sur un régime régulier. On doit donc se rabattre sur les hautes tensions données par les transformateurs de courant alternatif, mais en n'utilisant qu'une moitié de la période, ou

bien en inversant le courant toutes les demi-périodes, de façon à maintenir constante la polarité des électrodes.

On devra donc employer comme organe producteur de courant à haute tension l'ensemble constitué par un générateur alternatif, un transformateur, puis un « redresseur » de courant, qui ne laissera passer qu'une moitié de la période ou qui inversera la moitié de la polarité gênante.

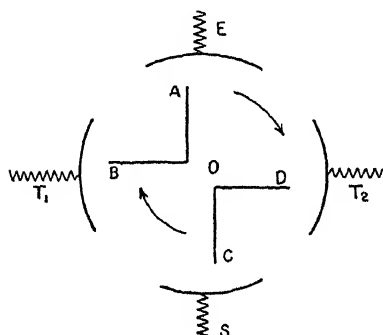


Fig. 25g.

C'est le courant redressé qui sera envoyé aux électrodes chargées de retenir les impuretés des gaz.

Le redresseur de courant le plus employé est un appareil mécanique appelé contact tournant.

Il est constitué essentiellement par un moteur électrique portant, entre autres dispositifs, deux conducteurs coudés AOB, COD (fig. 25g) situés dans un plan perpendiculaire à l'axe de rotation, et qui se déplacent entre quatre secteurs métalliques  $T_1$ ,  $T_2$ , E et S. Les deux secteurs  $T_1$  et  $T_2$  sont reliés aux deux bornes du secondaire du transformateur à haute tension ; S est au sol, et par lui en relation avec l'une des électrodes de l'appareil de captation des fumées, E est relié directement à l'autre électrode. Grâce aux effluves qui jaillissent entre les pièces métalliques à ces hautes tensions, les quatre secteurs sont deux à deux reliés électriquement.

Le problème consiste à maintenir constante la polarité de E et S, bien que celle-ci varie sans cesse en  $T_1$  et  $T_2$  :

Or tous les quarts de tour, la rotation des contacts mobiles échange la borne du secondaire du transformateur qui est en relation avec les électrodes E ou S. Comme les bornes  $T_1$  et  $T_2$  échangent leur polarité toutes les demi-périodes du courant primaire, il suffira que le moteur portant le contact tournant fasse un quart de tour à chaque demi-période, c'est-à-dire un tour complet pendant la durée de deux périodes.

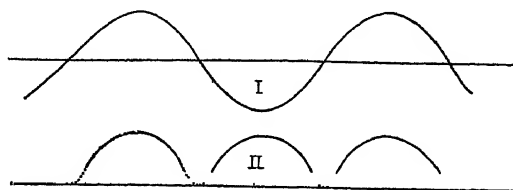


Fig. 260.

des du courant alternatif utilisé. On maintiendra cette vitesse constante par l'emploi d'un moteur synchrone tétrapolaire, alimenté par le courant du primaire du transformateur

On devra naturellement orienter convenablement l'ensemble de 4 secteurs par rapport au contact tournant de façon à recueillir en E et en S la portion de chaque demi-période qui voisine avec la diffé-

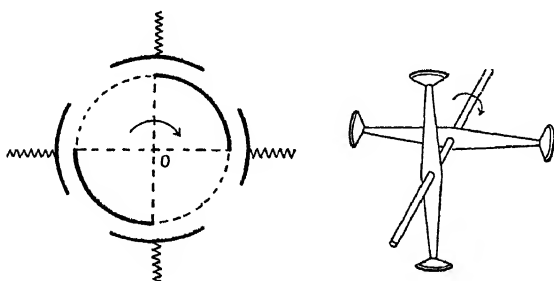


Fig. 261.

rence de potentiel maxima. Bien que les 4 secteurs ne soient en face des pointes de contact que pendant un quart de période environ, l'effluve prolonge un peu au delà le contact à distance, et la courbe des différences de potentiel totale I se trouve transformée en la courbe presque continue II (fig. 260).

Il est visible que deux bras isolés porteurs de secteurs S, et croisés à angle droit, ou bien encore deux quarts de cercle conducteurs portés par une plaque isolante, donnent lieu aux mêmes résultats (fig. 261).

C'est sur ce principe que sont construits les contacts tournants habituels, qui ont généralement 60 à 75 centimètres de largeur entre secteurs fixes.

Le champ qu'ils donnent n'est ni continu, ni constant; mais la fixité



Fig. 262.

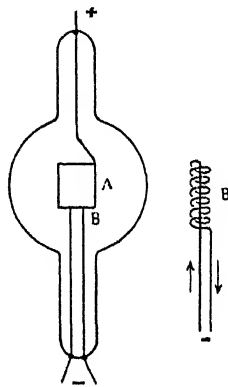


Fig. 263.

de sa direction a pour effet final le transport latéral des poussières. Avec des courants gazeux de vitesse assez faible, les coupures du champ deviennent négligeables à cause de leur brièveté relative, et la trajectoire réelle des gouttelettes ou des particules diffère fort peu de la trajectoire continue théorique (fig. 262). Nous avons dans le graphique exagéré à dessein (pour deux électrodes planes) les irrégularités de la marche d'une particule captée.

On peut remplacer ces redresseurs mécaniques par de véritables soupapes électriques douées de conductibilité unilatérale et qui ne laissent passer que la moitié de la période. C'est ce que réalisent les kénotrons.

Ces appareils sont conçus de la façon suivante (fig. 263).

Une ampoule dans laquelle on a fait un vide aussi poussé que possible porte deux électrodes A et B; la première, A, est formée d'un cylindre de molybdène; l'autre, B, est une petite spi-

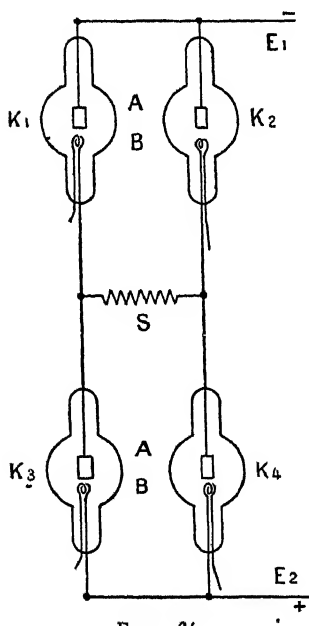


Fig. 264.

rale de tungstène chauffée par une batterie ou un transformateur auxiliaire. L'électrode B émet à haute température des charges négatives qui peuvent en être refoulées quand on établit entre A et B une différence de potentiel telle que B soit cathode, mais qui sont réabsorbées dans le cas contraire, sans production de courant.

Le kénotron ne laisse donc passer de courant que dans le sens où B est chargé négativement; il se comporte donc comme un véritable clapet électrique.

On peut constituer un redresseur de courant à l'aide de quatre kénotrons :  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$ ,  $K_4$ , placés deux à deux en série, c'est-à-dire l'anode de l'un reliée à la cathode de l'autre (fig. 264), puis groupés en quantité par les fils  $E_1$  et  $E_2$ . On branche le secondaire d'un transformateur à haute tension S entre les deux séries  $K_1$ ,  $K_3$ ,  $K_2$ ,  $K_4$ .

Au cours d'une période totale du courant secondaire, l'une des électrodes des deux kénotrons  $K_1$  et  $K_2$  est toujours de polarité négative en B, il y a donc émission de charges négatives vers l'une des électrodes A, c'est-à-dire charge négative de la borne  $E_1$ . Pendant le même temps, il y a toujours une des électrodes A des kénotrons  $K_3$  et  $K_4$  chargée positivement; c'est le seul moment où elle peut attirer les charges négatives émises par l'électrode en regard, c'est-à-dire charger positivement la borne  $E_2$ .

$E_1$  et  $E_2$  ont donc des polarités constantes et tout le dispositif fonctionne comme redresseur du courant secondaire du transformateur.

Le courant ainsi redressé est généralement envoyé aux électrodes de l'appareil de captation, de telle sorte que le pôle positif soit mis au sol, en connexion avec les électrodes dites réceptrices sur lesquelles doivent se rassembler les particules en suspension, le pôle négatif est en relation avec les autres électrodes isolées. On le munit généralement d'arêtes ou de pointes pour faciliter l'émission des charges négatives qui se fixeront sur les particules non électrisées. Pour cette raison, on appelle souvent électrode émissive l'électrode négative à surface irrégulière.

## DESCRIPTION DE QUELQUES INSTALLATIONS

Il semble que l'on préfère actuellement les électrodes cylindriques aux électrodes à plateaux, mais on a cependant équipé en Angleterre, à l'usine de munitions de Queen's Ferry, de vastes chambres pour la captation électrostatique des fumées de Gaillard et de Kessler.

Chaque groupe de quatre Gaillard était desservi par une même

chambre qui n'était d'ailleurs pas tout à fait suffisante, à cause du fort débit des ventilateurs qui refoulaient par minute 130 mètres cubes d'air, soit une fois et demie le volume des Gaillard français. En adoptant notre mode de travail, le dispositif aurait été parfaitement suffisant.

Les gaz encore chauds étaient envoyés dans de vastes chambres en briques liées au ciment de silicate de soude, avec un sol incliné pour recueillir l'acide.

La longueur de ces chambres atteignait 9 m. 25 sur 2 m. 30 de large et 2 m. 60 de haut, soit un volume de 55 mètres cubes environ, le vent circulait dans le sens de la plus grande longueur.

Parallèlement à cette plus grande dimension étaient suspendues les électrodes planes réceptrices, formant 5 files de lames de plomb de 3 millimètres d'épaisseur, découpées en rectangles de 1 m. 50 sur

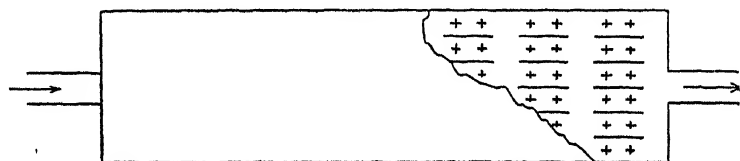


Fig. 265.

0 m. 60 de large, reliées électriquement au sol, de telle sorte que les parois de la chambre jouaient elles aussi le rôle d'électrodes réceptrices (fig. 265).

Dans les six couloirs longitudinaux ainsi réalisés pendaient les électrodes négatives de plomb antimonisé à section étoilée, de 2 cm. 5 de branche, de 1 m. 30 de long, à 0 m. 30 l'une de l'autre.

Deux électrodes planes étaient donc séparées par deux électrodes à section étoilée.

Ces électrodes étaient suspendues par un support d'acier plombé traversant sans contact les parois de la chambre et suspendu au dehors à des isolants en porcelaine. Grâce au jeu d'un ventilateur situé en queue toutes les chambres travaillaient sous légère dépression, un courant d'air filtrait à travers le vide laissé entre la chambre et le support des électrodes et empêchait les dépôts de brouillards acides qui auraient pu provoquer des courts-circuits (fig. 266).

Tout le volume de la chambre n'était donc pas utilisé, car il fallait en bas éviter le contact des électrodes avec l'acide recueilli, et laisser en haut une place suffisante aux supports des électrodes.

On travaillait généralement sous 35 000 à 80 000 volts, la dépense

de courant correspondant à une puissance de 3 kilowatts. Tout l'acide pouvait être recueilli quand il n'y avait que 3 Gaillard attelés sur une chambre, il titrait 50 o/o en  $\text{SO}^4\text{H}^2$ ; les gaz n'emportaient guère que 5 à 10 o/o de l'acidité initiale, dont une partie sous forme de gaz sulfureux irrécupérable

L'appareil que nous avons étudié dans notre avant-projet, mais dans lequel les électrodes en baïonnette étaient remplacées par des grilles planes, donnait en pratique des résultats comparables.

Après avoir constaté à l'usage que les chambres de maçonnerie, travaillant à une température assez élevée, ne résistaient jamais longtemps aux liquides acides, on a donc toujours adopté le plomb pour construire les appareils branchés sur les ateliers de concentration sulfu-

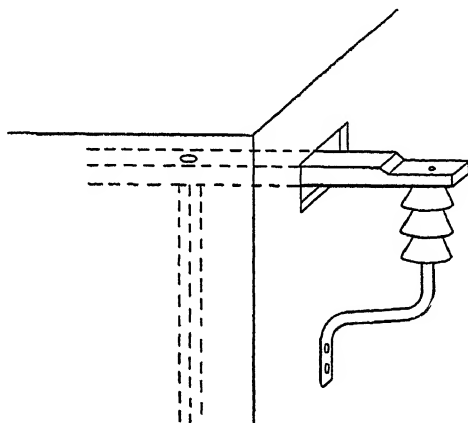


Fig. 266.

rique, en particulier pour les électrodes cylindriques dont nous allons décrire maintenant le montage, conforme aux calculs déjà développés.

Les fumées sortant des caisses à coke de deux appareils Gaillard sont envoyées par un tuyau de plomb de 50 centimètres de diamètre dans une caisse de distribution D de 2 m. 35 de côté et 1 m. 75 de hauteur, également en plomb, raccordée à la conduite par un tronc de pyramide de 0 m. 90 de haut.

Des tubes de plomb verticaux T, de 20 centimètres de diamètre, et 3 mètres de long, au nombre de soixante-quatre, raccordent le fond de la caisse de distribution à une caisse collectrice symétrique D' qui est reliée au carneau de la cheminée par la tubulure S (fig. 267).

Ces tubes servent d'électrodes réceptrices et sont reliés au sol, tandis que le long de leur axe pendent des fils de plomb antimonisé à section

étoilée comme pour l'appareil de Queen's Ferry. Elles sont maintenues verticales par un poids de plomb de 6 kilogs et attachées par groupe

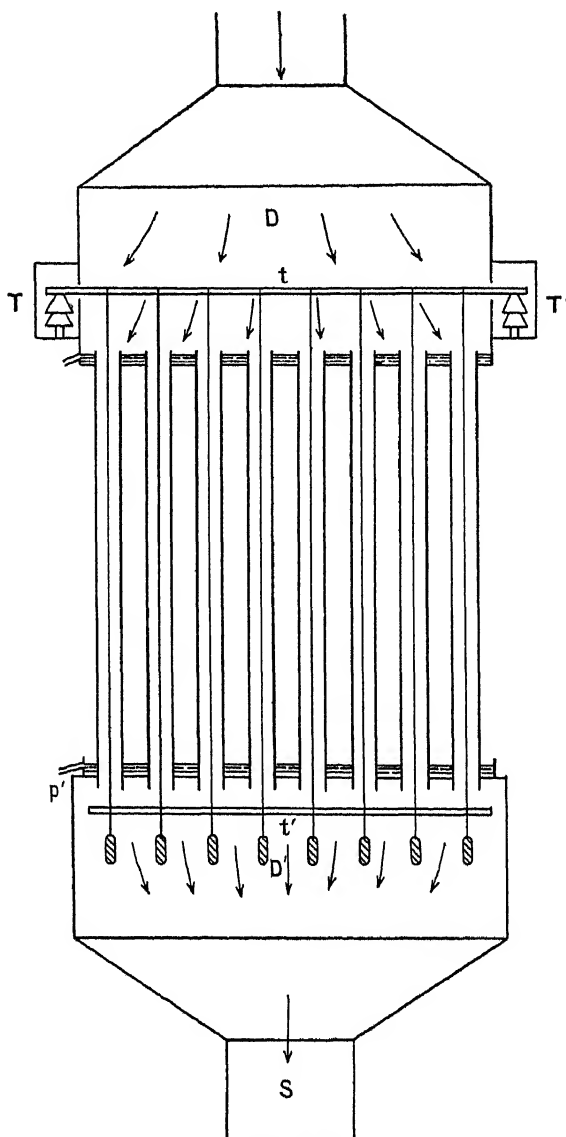


Fig. 267.

de 8 à deux traverses d'acier plombé  $t$  et  $t'$ ;  $t$  suspendu aux isolants  $II'$ ,  $t'$  servant à assurer l'écartement.

Pour éviter les déformations dues aux variations de température, les extrémités de chaque tube sont munies de collerettes formant joint hydraulique dans la couche d'acide condensé sur les tubes de plomb ou dans les deux caisses D et D'. Un trop-plein évacue de façon continue (fig. 268) les liquides condensés.

Quand la température ne baisse pas trop dans les tubes, on recueille un acide pouvant titrer 50 o/o de  $\text{SO}^4\text{H}^2$ , correspondant à près d'une tonne de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  par Gaillard et par jour. Plus de 90 o/o de l'acidité des fumées est ainsi rabattue et les gaz lancés dans l'atmosphère ne contiennent guère que 0 gr. 6 de  $\text{SO}^4\text{H}^2$  et 0 gr 2 de  $\text{SO}^2$  au mètre cube en moyenne.

Ce que nous venons de dire des fumées sulfuriques peut être étendu à d'autres fumées, en particulier à celles qui sont formées de particules solides; c'est le cas des fours de grillage des minerais ou des fours à pyrites attelés sur les chambres de plomb.

La captation de ces poussières présente un caractère un peu différent de la captation des gouttelettes liquides. Les dépôts formés sur les électrodes sont en général assez adhérents et l'électrode émissive en particulier s'enrobe souvent d'une croûte qui en diminue l'action; on doit donc assez fréquemment battre les fils pour en détacher les croûtes, après avoir, bien entendu, coupé un instant le courant. A ce point de vue, les poussières de plomb paraissent être particulièrement gênantes; leur volatilité relative gêne l'épuration quand on traite des gaz chauds.

On a pu adapter ce procédé de purification aux chambres de plomb, avant le Glover; de même dans certaines installations industrielles américaines, on a installé des batteries de tubes pour retenir les poussières riches en plomb, en cuivre et même en argent ou en or qui se dégagent des fours à cuve où l'on grille les sulfures en vue d'en extraire le métal.

C'est ainsi qu'à Garfield, dans l'Utah, 7 unités de 360 tuyaux ayant 125 millimètres et 3 mètres de haut traitent à la minute 5 600 mètres cubes de gaz en travaillant sous 30 000 volts et dépensant 50 kilowatts. De même, à Copper Queen, on a remplacé d'immenses chambres à poussières par un dispositif électrostatique qui permet de récupérer chaque jour plus de 5 tonnes de cuivre argentifère.

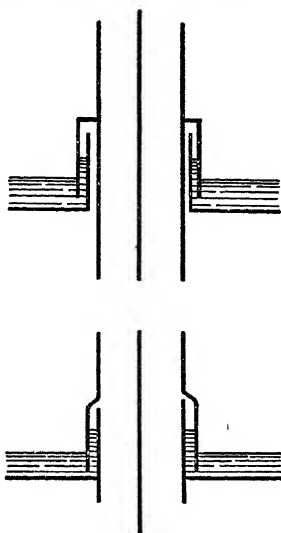


Fig 268

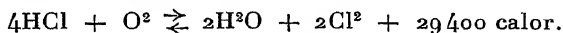


## INDUSTRIE DU CHLORE ET DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

La catalyse et la synthèse interviennent dans la grosse industrie des dérivés du chlore à propos de la préparation de ce métalloïde à partir de l'acide chlorhydrique, dans la fabrication simultanée de l'acide chlorhydrique et du sulfate de sodium par le procédé Hargreaves et dans la synthèse de l'acide chlorhydrique à partir de ses éléments. Si surprenant que cela puisse paraître, cette dernière fabrication a pu être envisagée comme devant être rémunératrice, à cause de la puissance de production en chlore et en soude des usines électrolytiques qui cherchent à accroître le nombre des débouchés de ce métalloïde pour pouvoir étendre leur production de soude.

### PRÉPARATION DU CHLORE PAR LE PROCÉDÉ DEACON

Le procédé Deacon est basé sur la réaction équilibrée entre l'oxygène et l'acide chlorhydrique gazeux :



Cette réaction, exothermique quand elle s'effectue dans le sens direct, donne lieu à un déplacement de l'équilibre favorable au rendement en chlore, quand on abaisse la température. Le rendement est amélioré encore quand augmente la pression, puisque le chlore se produit avec contraction de 20 o/o; l'accroissement de la concentration en acide chlorhydrique agit dans le même sens.

Les conditions d'équilibre à une température donnée sont en effet données par la relation :

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2 \times p_{\text{Cl}_2}^2}{p_{\text{HCl}}^4 \times p_{\text{O}_2}} = K$$

$p_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $p_{\text{Cl}_2}$ ,  $p_{\text{HCl}}$ ,  $p_{\text{O}_2}$  étant respectivement les pressions partielles des constituants du mélange gazeux,  $K$  une fonction de la température.

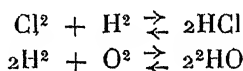
En favorisant la réaction par des catalyseurs et partant soit du

mélange  $\text{HCl} + \text{O}_2$ , soit du mélange  $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ , Lunge et Marmier<sup>(1)</sup>, von Falckenstein<sup>(1)</sup>, Neumann, ont pu encadrer les valeurs de K dans les deux suites de valeurs convergentes suivantes :

températures centigrades	à partir de $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	à partir de $\text{HCl} + \text{O}_2$
450°	$\log K = + 1,50$	$\log K = + 1,49$
600°	$- 0,046$	$- 0,050$
650°	$- 0,407$	$- 0,39$

les pressions étant mesurées en atmosphères

Il est à remarquer, comme le fait Nerust, que le système étudié peut être considéré comme résultant de la coexistence des deux équilibres :



qui sont respectivement régis par les deux équations :

$$\frac{p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{Cl}_2} \times p_{\text{H}_2}} = K_1 \qquad \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{H}_2}^2 \times p_{\text{O}_2}} = K_2$$

En comparant à la valeur de K, on a de suite :

$$K = \frac{K_2}{K_1^2}$$

d'où enfin :

$$\log K = \log K_2 - 2 \log K_1$$

Or l'étude des deux équilibres partiels a donné :

$$\log K_2 = \frac{25\,050}{T} - 1,75 \log T - 0,00013 T + 0,2$$

$$\log K_1 = \frac{9\,630}{T} + 0,8$$

où T représente la température absolue; on a donc :

$$\log K = \log K_2 - 2 \log K_1 = \frac{5\,790}{T} - 1,75 \log T - 0,00013 T - 1,4$$

valeur qui s'accorde de façon satisfaisante avec les chiffres expérimentaux qui précèdent.

Plus tard, Nerust<sup>(1)</sup> a donné une formule un peu différente, résultant de nouvelles expériences, mais ne modifiant pas beaucoup les résultats des calculs :

$$\log K = \frac{5\,750}{T} - 2,136 \log T - 0,000857 T + 0,683 \cdot 10^{-1} T^2 + 0,296$$

et Treadwell a montré qu'au même degré d'exactitude on pouvait adopter la formule simplifiée :

$$\log K = \frac{6034}{T} - 6,972$$

qui donne les valeurs suivantes .

$t^{\circ} \text{C}$	$K$
25 <sup>0</sup>	+ 13,28
600 <sup>0</sup>	0
1984 <sup>0</sup>	- 4,30

La valeur de la constante d'équilibre, proportionnelle à la quatrième puissance de la pression partielle d'acide chlorhydrique restant, montre l'influence prépondérante de cette dernière. Le rôle de la tension de vapeur d'eau est moins marqué, quant à la proportion d'oxygène elle est encore moins importante, et l'emploi de l'air pour effectuer la combustion de l'acide chlorhydrique, à la place de l'oxygène, n'est pas une cause d'échec du procédé

Ainsi, à 430<sup>0</sup>, un mélange de 40 volumes d'HCl et 60 volumes d'air, correspondant à 76,1 d'HCl pour 23,9 d'oxygène, donne, à l'équilibre, un rendement de transformation égal à 70-71 o/o. Quand on élimine l'azote pour étudier l'équilibre d'un mélange de 76,1 d'HCl et 23,9 d'oxygène, on monte de suite à un rendement de 79 o/o par suite de l'accroissement de la pression partielle de l'acide chlorhydrique dans le rapport de 76,1 à 40. Si laissant cette dernière fixe on avait fait croître dans le même rapport la pression partielle de l'oxygène, le rendement n'aurait monté qu'à 72 o/o.

Quant au rôle de la vapeur d'eau, on peut le mettre en évidence de la façon suivante : Reprenons le mélange initial qui a subi une transformation de 70-71 o/o et desséchons-le. Après enlèvement total de la vapeur d'eau la réaction se poursuit à la même température, et le rendement atteint 82,5-85 o/o.

Il est impossible en pratique d'améliorer le rendement par dessiccation, et on ne peut songer à travailler sous pression avec des gaz chlorhydriques. Tout ce qu'on peut tenter, c'est de déplacer l'équilibre vers le chlore par abaissement de la température de la réaction. Encore faudrait-il opérer vers 150<sup>0</sup> pour avoir un rendement de transformation de 90 o/o.

Mais aux basses températures la réaction est infiniment paresseuse, elle est encore trop lente à 400<sup>0</sup> pour se prêter telle quelle à une réalisation industrielle, et il a fallu songer à l'activer par l'emploi de catalyseurs.

L'étude de ceux-ci a été faite particulièrement par Lévi <sup>(1)</sup> et ses collaborateurs, qui ont examiné les chlorures de cuivre, de nickel et de magnésium, le sulfate de cuivre, les oxydes et oxychlorures de cuivre; enfin le chlorure de calcium, qui ne donne rien d'ailleurs.

Auparavant des études industrielles avaient été faites par Deacon, qui employait le chlorure cuivrique; par Lunge et Marmier, qui ont examiné l'influence de la température et de la vapeur d'eau. Dans aucun cas ces derniers auteurs n'ont cherché à atteindre l'équilibre thermodynamique du système; ils ont simplement voulu déterminer le rendement optimum dans des conditions de contact approchant des conditions de la pratique.

Voici les rendements de transformation obtenus en partant de mélanges à 75 o/o d'air et 25 o/o de gaz chlorhydrique en volumes.

t°C	Gaz secs sur CuCl <sup>2</sup>	Gaz à 0 gr. 05 d'eau au mètre cube	Gaz secs sur CuCl <sup>2</sup> + NaCl
300°	»	»	ε
410	»	»	45,87
430	»	»	50,82
440	69,76	63,15	»
450	71,75	67,35	57,00
470	73,21	70,78	65,10
490	73,48	70,20	65,90
510	70,24	67,76	65,50
530	67,33	64,26	»
550	63,92	»	»

Il y a donc en pratique une température optima, située vers 470° quand on emploie un catalyseur à chlorure cuivrique, vers 490° quand on emploie le chlorure cuprosodique; l'humidité abaisse peut-être un peu la température optima.

En somme la lenteur de la réaction substituée à la constante théorique K une valeur plus faible, l'écart entre la théorie et la pratique est presque nul aux températures élevées, où la réaction progresse

rapidement ; cet écart est considérable aux basses températures, où la réaction est paresseuse, et comme la constante théorique augmente quand la température s'abaisse, la valeur pratique passe par un maximum, comme il arrive pour l'oxydation catalytique de l'anhydride sulfureux. Voici les positions de ces maxima.

	Température centigrade	log K pratique	log K théorique
I. Gaz secs sur $\text{CuCl}^2$ . .	425°	1,2	1,65
II. Gaz humides sur $\text{CuCl}^2$ .	440	1,1	1,46
III. Gaz sec sur $\text{CuCl}^2 + \text{NaCl}$	465	1,0	1,19

La figure 269 indique la manière dont varient ces constantes théoriques et pratiques avec la température.

Avec un bon catalyseur la réaction commence vers 300°, mais la vitesse de transformation est encore extrêmement faible et le rende-

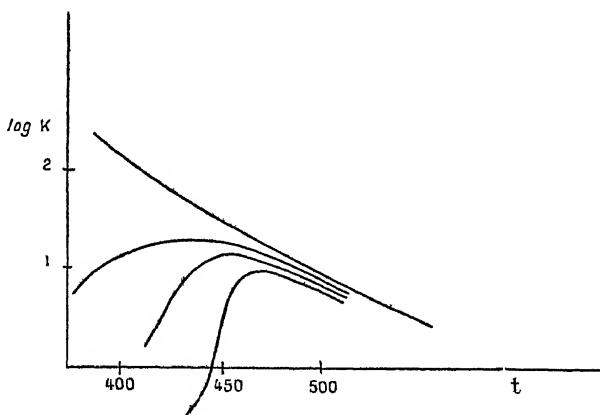


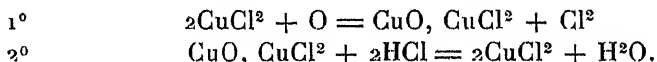
Fig 269.

ment n'est que de quelques centièmes. En se plaçant à la température optima, on a constaté :

1° L'activité assez remarquable du chlorure de magnésium, malheureusement inemployable à cause de son hygroscopicité.

2° L'activité particulièrement nette du sulfate de cuivre que l'on paie malheureusement par une vie trop courte du catalyseur.

3° L'activité encore très satisfaisante et durable du chlorure cuivrique, opposée à l'inactivité presque absolue de l'oxychlorure cuivrique. Ainsi se trouve infirmée la théorie qui faisait de ce dernier composé basique un terme transitoire de la catalyse ; l'oxygène dégageant la moitié du chlore du chlorure cuivrique, et l'acide chlorhydrique régénérant sans cesse l'oxychlorure, suivant le processus en deux temps :



Le mode de préparation du catalyseur a une influence considérable sur son activité ; on doit éviter pendant cette opération la formation d'oxychlorure, ou du chlorure cuivreux. On emploiera un support poreux non basique, au besoin lavé aux acides ; on le séchera doucement à 100-150° après l'avoir imprégné d'une solution à 50 o/o de chlorure cuivrique, puis on le calcinera à une température assez basse pour ne pas dissocier le chlorure retenu.

Ajoutons pour terminer que le catalyseur est très sensible aux dérivés arsenicaux, ainsi qu'au gaz sulfureux qui donne du sulfate de cuivre, à l'activité éphémère. Le gaz chlorhydrique devra donc être soigneusement purifié avant d'être transformé en chlore, et, de toutes façons, on devra se résigner à changer assez souvent le catalyseur.

## PRATIQUE DU PROCÉDÉ DEACON

Il y a cinquante ans, le chlore était préparé uniquement par attaque du bioxyde de manganèse par l'acide chlorhydrique ; on obtenait ainsi du chlore très concentré.

Le perfectionnement de Weldon permettant la récupération du manganèse prolongea la vie du procédé, mais, de toutes façons, une partie importante de l'acide chlorhydrique était perdue à l'état de chlorure de calcium, à tel point qu'on ne pouvait guère libérer plus de 30 à 33 o/o de chlore mis en jeu à l'état d'acide.

Le procédé Deacon permet de doubler ce rendement, mais il fournit un chlore dilué à 8 ou 12 o/o au plus en volumes ; il a fallu les efforts de Hasenclever pour pouvoir l'utiliser dans la fabrication du chlorure de chaux à la place du chlore concentré.

A l'heure actuelle, la concurrence du chlore électrolytique a complètement modifié la situation des deux procédés rivaux et le procédé Weldon disparaît après avoir pu lutter assez longtemps contre le procédé Deacon, bien qu'il coûtât plus cher d'installation et d'entretien.

Mais il semble que les procédés électrolytiques ne soient pas encore près de détrôner le procédé Deacon.

La fabrication des sulfates alcalins libère en effet des quantités considérables d'acide chlorhydrique dont l'utilisation est souvent difficile, et le procédé de fabrication chimique du chlore bénéficie d'une matière première de peu de valeur.

Nous allons donner une idée des opérations successives qui permettent de passer de l'acide chlorhydrique au chlore.

*Préparation du gaz chlorhydrique* — L'acide chlorhydrique des fours à sulfate de soude n'a pas une composition bien régulière et sa dilution par l'air varie au cours d'une opération. De plus, préparé à température élevée au sein d'une masse contenant de l'acide sulfurique, il entraîne des vapeurs ou des gouttelettes de ce dernier, auxquelles vient se joindre un peu d'acide arsénieux et de l'acide sulfureux provenant de la dissociation de l'acide sulfurique, ces deux derniers corps sont des poisons du catalyseur cuivrique.

On préfère obtenir le gaz chlorhydrique par « gazéification », c'est-à-dire par dégagement de sa solution sous l'action de l'acide sulfurique concentré.

L'acide chlorhydrique en effet est d'autant moins soluble dans l'acide sulfurique que celui-ci est plus concentré et plus chaud. Voici en effet les concentrations des solutions saturées du gaz que nous avons mesurées sous la pression normale pour différentes températures et divers titres en acide sulfurique initial ;

t°C	dans $\text{SO}^4\text{H}^2$ à 50 o/o	t°C	dans $\text{SO}^4\text{H}^2$ à 61,6 o/o
30°	164 o/oo	21°	64,35 o/oo
54°	121	96°5	12,25
70°	98	126°	2,21
75°	92,5	141°	0,77
83°	80,7		
102° ébullition	58,5		

t°C	dans $\text{SO}^4\text{H}^2$ à 78 o/o	t°C	dans $\text{SO}^4\text{H}^2$ à 84,6 o/o
15°	11,1 o/oo	18°	2,13 o/oo
93°	2,13	104°	0,89
139°5	0,50	138°5	0,53
156°5	0,31	169°	0,25
177°	0,21		
200°	0,176		

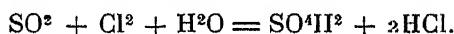
On voit donc que malgré la dilution de l'acide résiduaire par l'eau de l'acide chlorhydrique, on peut épuiser très parfaitement la solution du gaz, à condition de porter le liquide final à une température suffisamment élevée.

L'opération est facile à réaliser ; on coule l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique dans un bac fermé, plombé intérieurement, d'où se dégage la majeure partie du gaz chlorhydrique à l'état de pureté ; les liquides chauds sont envoyés dans un autre appareil, où ils sont soumis à un barbotage intense d'air, qui entraîne les dernières traces d'hydracide.

En mélangeant les deux débits gazeux et en réglant convenablement le second, on obtient un mélange de deux volumes d'air et un volume d'HCl, qui, grâce aux fuites inévitables du reste de l'installation et aux condensations, arrivera au Deacon avec une teneur en HCl de 25 volumes o/o.

Dans beaucoup d'installations cependant, on emploie encore le gaz chlorhydrique dégagé des castines des fours à sulfato et qui n'exige pas la dilution d'acide sulfurique ; il faut alors filtrer soigneusement les gaz à travers une couche de coke fin pour retenir l'acide sulfurique ; d'ailleurs l'irrégularité du débit empêche de bien utiliser le catalyseur.

Dans tous les cas, le gaz chlorhydrique contient du gaz sulfureux dont on peut le débarrasser par addition d'un peu de chlore, et en le faisant passer dans une tour pleine de coke arrosé très légèrement avec une solution saturée d'acide chlorhydrique. Le gaz sulfureux est retenu à l'état d'acide sulfurique .



Le mélange d'air et de gaz chlorhydrique ainsi purifié est envoyé au Deacon par un long tuyau de poterie refroidi à l'air, où son humidité se condense partiellement.

*Appareil Deacon.* — Le Deacon comporte les organes suivants : Un réchauffeur R chargé de porter le mélange d'air et d'acide chlorhydrique aux environs de 400° ; un purifieur P, souvent intercalé avant l'appareil de catalyse proprement dit et qui n'est autre chose qu'une petite unité de catalyse chargée d'arrêter les impuretés du gaz ; enfin un décomposeur D où l'acide chlorhydrique est transformé en chlore (fig. 270). Au delà viennent les appareils chargés de récupérer l'acide chlorhydrique non transformé, savoir un jeu d'orgue J qui condense l'eau formée par la réaction et la majeure partie de l'acide, puis des colonnes lavantes L arrosées par de l'eau. Un ventilateur placé en queue assure le mouvement des gaz,

Le réchauffeur est un organe de grandes dimensions dépensant une quantité de charbon qu'il y aurait intérêt à réduire par l'adoption d'échangeurs chauffant les gaz neufs à l'aide des gaz catalysés ; la difficulté qui a fait hésiter dans cette voie provient des condensations d'acide qui exigeraient un métal spécial.

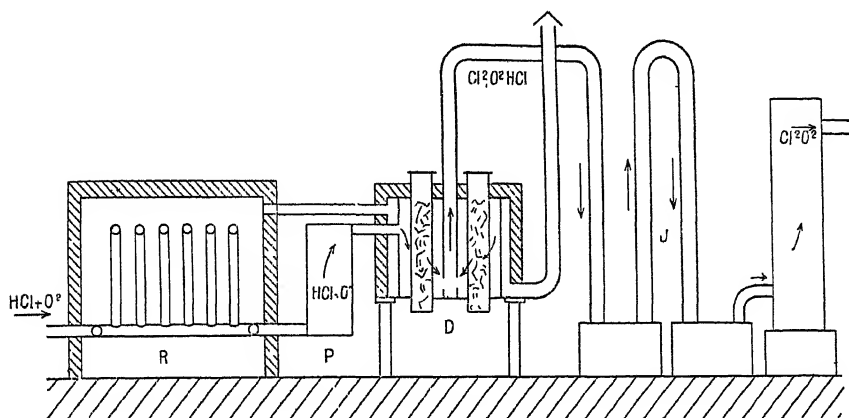


Fig. 270.

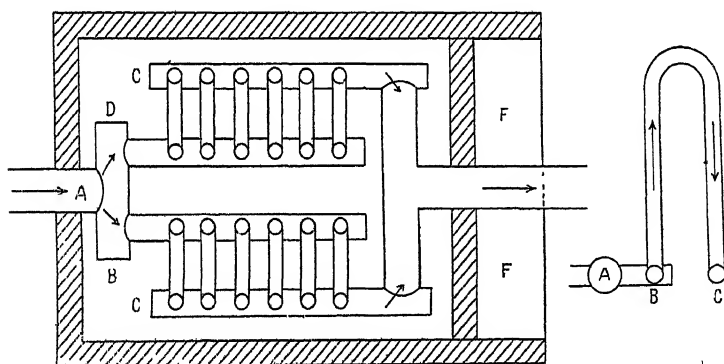


Fig. 271.

Le réchauffeur sous sa forme actuelle est formé de deux files de tubes de fonte, en forme d'U renversés et alimentés par une canalisation bifurquée AB. Les gaz chauffés par les flammes du foyer F se réunissent dans une conduite unique CD (fig. 271). Généralement chaque file de tubes comporte 6 unités de 3 mètres de haut et 0 m. 30 de diamètre,

Après la traversée d'un cylindre calorifugé contenant du catalyseur et dans lequel se purifient les gaz, ceux-ci entrent dans le décomposeur

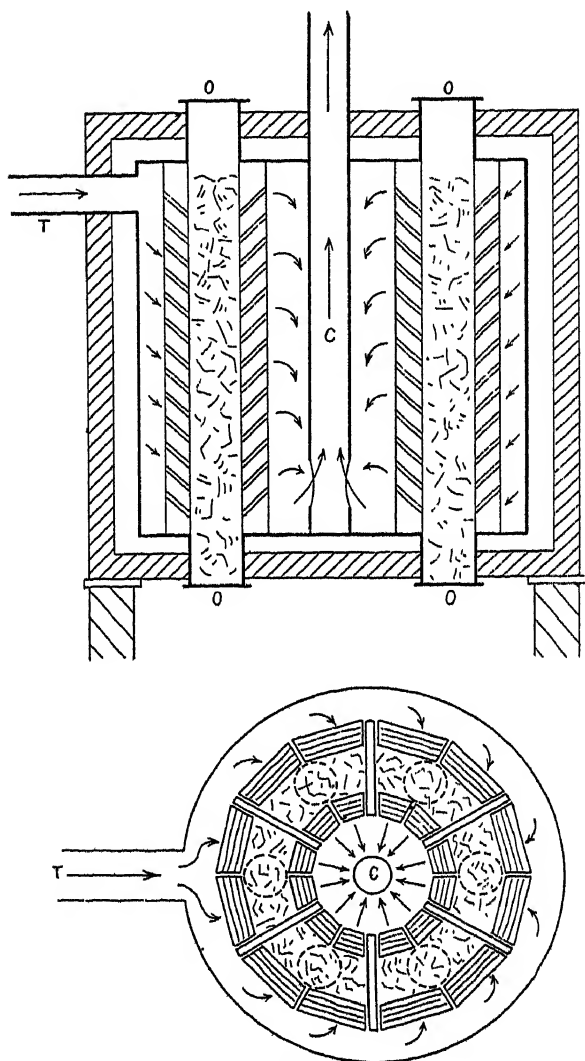


Fig 272.

Cet appareil est un cylindre de 4 à 5 mètres de diamètre et de hauteur, monté sur colonnes de fonte de 1 m. 75 à 2 mètres, qui en dégagent complètement le fond.

L'enveloppe extérieure est formée d'un mur de briques réfractaires frettées que traversent les gaz perdus du foyer du réchauffeur. A l'intérieur, se trouve le décomposeur proprement dit. C'est une caisse en tôle d'acier de 4 mètres de hauteur et de diamètre, qui porte en son centre une cheminée plongeante C et sur chaque base six ouvertures O servant au chargement et à la vidange du catalyseur.

Une tubulure latérale T amène les gaz chauds du réchauffeur

Le catalyseur est disposé dans six caisses formant un anneau continu autour de la cheminée centrale et correspondant aux six couples d'ouvertures de chargement et de vidange. Les parois de ces caisses concentriques à la cheminée sont formées de plaques fendues obliquement, comme des persiennes, de façon à permettre la circulation des gaz à travers le catalyseur, vues en projection horizontale, elles forment un assemblage dodécagonal (fig. 272) dont l'épaisseur est de 1 mètre

Les gaz arrivant du réchauffeur et du purifieur se répartissent donc dans la caisse de tôle du décomposeur, traversent radialement les six éléments de catalyse et viennent confluer dans les ouvertures ménagées à la base de la cheminée centrale. La température se maintient aux environs de  $450^{\circ}$ , par suite du dégagement de chaleur dû à la réaction. On peut la régler facilement en agissant sur le réchauffeur et la régularité de la marche est assurée par le volant thermique énorme constitué par toute la masse du décomposeur

Comme la chambre de catalyse située en face de la tubulure d'arrivée des gaz serait exposée à travailler davantage, on multiplie souvent en Allemagne les conduites d'arrivée du mélange d'air et d'acide chlorhydrique; en France on se contente d'excentrer l'anneau des unités de catalyse par rapport à la caisse de tôle du décomposeur.

Le catalyseur est formé de morceaux de briques poreuses soigneusement brossées et lavées, cassées en blocs de 4 à 5 centimètres puis imbibées dans une solution légèrement acide de chlorure cuivrique. On sèche doucement sur le dôme du décomposeur avant l'introduction.

Chaque caisse de catalyse reçoit une tonne de briques, soit en tout six tonnes par appareil.

A cause de l'altération relativement rapide du catalyseur, il est nécessaire de le changer par roulement tous les 15 jours, dans chacun des 6 compartiments, ce qui donne une durée moyenne de  $6 \times 15 = 90$  jours, ou 3 mois à chaque masse de contact; comme le chlorure cuivrique n'est guère récupérable, on en use de ce chef 1 kilogramme par 800 ou 1.000 kilogrammes de chlorure de chaux fabriqué avec les gaz du Deacon, c'est-à-dire à peu près 2 k. 500 par tonne de chlore,

pour un décomposeur produisant 2 l. 5 à 3 tonnes de chlore par jour.

Le rendement de transformation de l'acide chlorhydrique pourrait dépasser 80 o/o si l'on partait d'un catalyseur neuf; dans la pratique, à cause de la fatigue inégale des 6 caisses de briques, le rendement moyen ne dépasse pas 67 o/o.

Le mélange initial contenant 25 o/o d'HCl et 75 o/o d'air, soit 16 o/o d'oxygène, on peut représenter ces volumes initiaux par :

25 d'HCl  
16 d'O<sup>2</sup>  
59 d'H<sup>2</sup>.

Au rendement de 67 o/o correspond la disparition de 17 d'HCl et de 8,5 d'O<sup>2</sup>, remplacés par 8,5 de vapeur d'eau et 8,5 de chlore, le gaz après catalyse est donc formé de :

HCl.	. . . .	25 — 17 =	8
O <sup>2</sup> .	. . . .	16 — 8,5 =	7,5
N <sup>2</sup> .	. . . .		5,9
H <sup>2</sup> O.	. . . .		8,5
Cl <sup>2</sup> .	. . . .		8,5
Total . .			<u>91,5</u>

Ce qui correspond aux proportions en volume de :

HCl.	. . . .	8,7 o/o
O <sup>2</sup> .	. . . .	8,2
N <sup>2</sup> .	. . . .	65,2
H <sup>2</sup> O.	. . . .	9,3
Cl <sup>2</sup> .	. . . .	9,3

Après condensation de la vapeur d'eau et de l'acide chlorhydrique, 100 volumes de gaz catalysés n'en occupent plus que 82, ce qui donne au gaz la composition théorique :

Cl <sup>2</sup> .	. . . .	11,3 o/o en volumes
O <sup>2</sup> .	. . . .	10
N <sup>2</sup> .	. . . .	78,7

En réalité, par suite des rentrées d'air avant les appareils d'utilisation du chlore, celui-ci y arrive dilué, ne titrant guère que de 5 à 7 o/o ; il faut alors près de 2000 mètres cubes de gaz chlorés pour préparer une tonne de chlorure de chaux.

Pour enlever la vapeur d'eau et l'acide chlorhydrique non transformé on fait passer les gaz de la catalyse dans une longue canalisation, d'abord en fonte, puis en grès quand la température descend au

dessous de 100°, moment où se condensent les premières eaux acides.

Les tuyaux en grès forment un jeu d'orgue comportant trois ou quatre tubes en U renversés de 30 à 40 centimètres de diamètre et 6 à 8 mètres de haut, retournés sur des caisses où se rassemblent les eaux acides. On récupère ainsi plus de 90 o/o de l'acide chlorhydrique non transformé.

Le reste est capté par passage dans de hautes tours carrées ; pleines de coke, sur lequel coule un filet d'eau. C'est à la suite de ces organes de récupération que se place le ventilateur assurant le tirage de tout l'appareil.

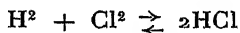
---

## FABRICATION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SYNTHÉTIQUE

Comme nous l'avons dit, on a envisagé, déjà pendant la guerre, la fabrication synthétique de l'acide chlorhydrique lorsque l'arrêt presque complet des verreries réduisait la demande en sulfate de sodium, dont l'acide chlorhydrique peut être considéré comme un produit secondaire. On y entrevoyait un débouché du chlore et de l'hydrogène préparés en grande quantité lors de l'obtention électrolytique des alcalis, et une occasion de ménager l'acide sulfurique détourné vers la préparation des explosifs.

Actuellement le problème ne présente peut-être plus le même intérêt, et l'on ne peut guère citer qu'une usine suisse, une usine allemande et deux usines françaises des environs de Paris qui préparent de cette façon l'acide chlorhydrique chimiquement pur. Nous allons cependant étudier le mécanisme de la réaction et donner quelques indications sur sa réalisation industrielle.

La réaction de l'hydrogène sur le chlore donne lieu à la réaction équilibrée :



qui dégage 44 000 calories à la température ordinaire dans le sens favorable à la formation d'acide.

Or si l'on admet pour chaleurs moléculaires les valeurs :

$$\begin{aligned}\text{Cl}^2 : c_1 &= 7,7 + 0,001 \, t. \\ \text{H}^2 : c'_1 &= 6,6 + 0,001 \, t. \\ \text{HCl}^2 : c_2 &= 6,6 + 0,001 \, t.\end{aligned}$$

La chaleur de formation à la température  $t$  est égale à :

$$\varphi_t = \varphi + (c_1 + c'_1 - 2c_2) t$$

$\varphi$  étant la chaleur de formation à 0°; on a donc

$$\varphi_t = \varphi + 1,1 \, t$$

et sensiblement

$$\varphi_t = 44\,000 + 1,1\,t$$

pour deux molécules-grammes d'acide chlorhydrique.

Si la formation de l'acide se faisait sans dissociation et de façon adiabatique, en partant de gaz à  $0^\circ$ , cette chaleur de réaction serait utilisée pour l'échauffement des deux molécules d'acide à  $t$ ; on aurait donc dans ces conditions

$$\varphi_t = 2 \cdot C_2 \cdot t$$

ou

$$\begin{aligned} 44\,000 + 1,1\,t &= 2(6,6 + 0,001\,t)t \\ 0,002\,t^2 + 12,1\,t - 44\,000 &= 0 \end{aligned}$$

la racine positive de cette équation est égale sensiblement à 2 500, c'est la température à laquelle est portée la flamme d'acide chlorhydrique résultant de la combinaison intégrale du mélange stœchiométrique  $H^2 + Cl^2$

En réalité, il y a une légère dissociation qui abaisse un peu la température.

L'équation de la réaction indique qu'à l'équilibre les pressions partielles des constituants du mélange gazeux satisfont à la relation :

$$\frac{p_{HCl}^2}{p_{H^2} \times p_{Cl^2}} = K$$

K, d'après le théorème de Nernst étant égal à :

$$\log K = \frac{9554}{T} - 0,553 \log T - 2,42$$

or, si  $x$  est la fraction d'acide dissocié,  $1 - x$  celle de l'acide chlorhydrique inaltéré on a, en appelant P la pression totale du mélange :

$$(1 - x)P = p_{HCl} \quad \frac{xP}{2} = p_{H^2} = p_{Cl^2}$$

quand on est parti du mélange  $H^2 + Cl^2$ .

On a donc :

$$\frac{4(1 - x)^2}{x^2} = K$$

et l'on peut ainsi, connaissant K, calculer la fraction d'acide chlorhydrique dissocié à toute température.

En degrés centigrades, on trouve les valeurs suivantes :

PASCAL

$t^{\circ}\text{C}$	$x$
$17^{\circ}$	$2,51 \cdot 10^{-17}$
$227^{\circ}$	$1,92 \cdot 10^{-10}$
$427^{\circ}$	$1,12 \cdot 10^{-7}$
$627^{\circ}$	$1,98 \cdot 10^{-6}$
$727^{\circ}$	$1,34 \cdot 10^{-6}$
$1\ 227^{\circ}$	$6,10 \cdot 10^{-1}$
$1\ 727^{\circ}$	$0,41 \cdot 10^{-2}$
$2\ 227^{\circ}$	$1,30 \cdot 10^{-2}$

Au cours de la combustion adiabatique du chlore dans l'hydrogène, la dissociation n'affecte que quelques pour cent de l'acide formé, et la température de la flamme est de l'ordre de  $2\ 400^{\circ}$ , l'addition d'un excès d'hydrogène par exemple l'abaisse notablement.

Ainsi l'emploi du mélange  $1,2\text{H}^2 + \text{Cl}^2$ , remplaçant dans le calcul précédent  $2c_2$  par  $2c_2 + 0,2c'_1$ , donne lieu à une température théorique de  $2\ 270^{\circ}$  au lieu de  $2\ 500^{\circ}$ .

*Rôle des catalyseurs.* — La vitesse de réaction du chlore et de l'hydrogène, indépendamment des influences photochimiques, est sous la dépendance de la température; elle est également affectée par la présence de catalyseurs.

C'est ainsi que la dessiccation absolue des deux gaz ralentit leur combinaison, qui progresse lentement à la lumière et qui n'est active que vers  $450^{\circ}$ .

Par contre des traces d'humidité catalysent la combinaison au point de la rendre explosive; à l'obscurité elle se produit brusquement dès  $270^{\circ}$ . Un échauffement local, une compression locale aboutissent à la transformation explosive de tout le mélange gazeux.

Les corps poreux, comme on sait, tels que la mousse de platine, le charbon de bois ont le même effet accélérateur. On a signalé dans divers brevets l'emploi possible comme catalyseurs de solutions de chlorures (Hoppe) et de composés minéraux; Neumann vient d'en faire l'étude que nous résumons ci-dessous.

Des solutions de chlorure d'aluminium, magnésium et zinc, c'est la première qui donne la meilleure catalyse :

A une température donnée, il y a un titre optimum en chlorure d'aluminium, car la vitesse de réaction croît à la fois avec la concentration en sel et en gaz dissous, et cette dernière est une fonction décroissante de la concentration en sel.

Pour une concentration en sel donné, il existe également une température optima pour la catalyse, car la vitesse de réaction, toutes choses

égales d'ailleurs croît avec la température, mais la solubilité des gaz décroît quand la température s'élève

Voici en effet les résultats d'expérience relatifs au barbotage du mélange ( $H^2 + Cl^2$ ) à la vitesse d'un demi-litre à l'heure

Concentration en $AlCl^3$	Transformation à $130^0$
20 o/o	14,8 o/o
30	24,9
40	65,7
100 (sel solide)	48,3

Température	Transformation dans $AlCl^3$ à 40 o/o
$18^0$	35,3 o/o
$180^0$	56,4
$130^0$	65,7
$150^0$	70,8
$164^0$	67,7

En remplaçant les solutions par des sels solides, travaillant à une température variable, on constate que la transformation du mélange  $H^2 + Cl^2$  est d'autant plus complète que la température est plus élevée

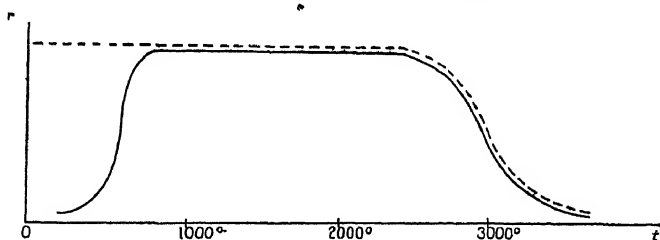


Fig. 273

et la durée de contact plus prolongée. Comme la température n'atteint pas pratiquement la région de dissociation de l'acide chlorhydrique, on n'a en somme ici que la partie ascendante de la courbe, à température optima, que l'on pouvait tracer tout entière dans le cas de l'anhydride sulfurique.

La figure 273 donne la position relative de la courbe d'équilibre et des courbes de rendement pour diverses durées de contact, dans l'hypothèse d'une expérience poussée jusque dans la zone des températures élevées ; on prend pour abscisses les températures et pour ordonnées les rendements de transformation ; la courbe correspondant à l'équilibre est tracé en pointillé.

Les chlorures de magnésium, de calcium et d'aluminium, la silice même, donnent des résultats analogues : voici les résultats relatifs au chlorure de magnésium.

Durées de contact : 1 minute		Durées de contact : 1 minutes	
Températures	Transformation	Températures	Transformation
252°	17,0 0/0	280°	51,9 0/0
302	76,7	290	72,7
350	93,0	300	100,0
400	93,8		

La présence d'eau (qui transforme d'ailleurs les catalyseurs en oxy-chlorures) régularise et améliore le rendement ; il y a un taux optimum d'humidité variant peu avec la température, comme le montre le relevé d'expériences faites à 300°.

Grammes d'eau au m <sup>3</sup> de gaz	Transformation
16,4 gr.	80,8 0/0
47,2	87,5
103	92,6
578	77,2

l'optimum est voisin de 120 grammes au mètre cube ; il était de 100 grammes à 275°.

*Fabrication d'acide chlorhydrique chimiquement pur.* — C'est à Griesheim que l'on a monté d'abord cette fabrication, en utilisant le chlore et l'hydrogène provenant de la préparation de la potasse caustique par électrolyse du chlorure de potassium.

Le chlore et l'hydrogène sont amenés dans un brûleur en quartz formé d'une petite coupelle de 2 centimètres de diamètre et 4 centimètres de haut bitubulée ; la flamme s'étale dans le plan perpendiculaire à la ligne des tubulures et forme une lame verdâtre de 20 à 25 centimètres de haut ; on règle le débit des gaz à l'aide de manomètres différentiels de façon qu'il y ait 10 à 20 0/0 environ d'hydrogène en excès.

Le brûleur est entouré d'une cheminée de quartz O, qui a 50 centimètres de diamètre et 2 mètres de haut, cette cheminée se raccorde à un coude de même longueur et se termine par un jeu d'orgue horizontal en grès H qui amène les gaz dans une série d'appareils d'absorption du type Cellarius C alimentés d'eau distillée (fig 274).

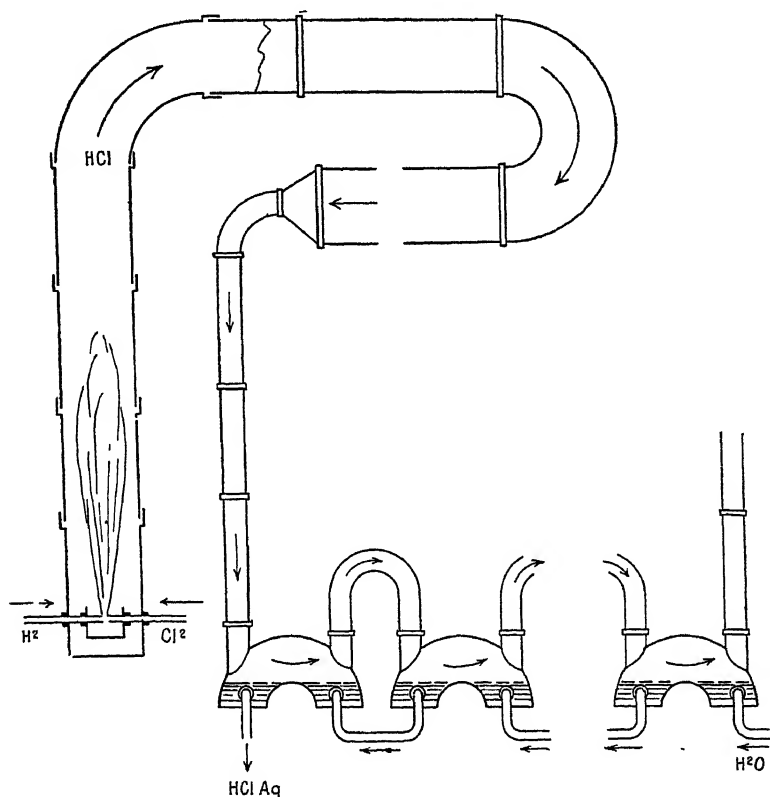


Fig. 274

On prépare ainsi 350 kilogrammes par jour d'acide chlorhydrique soit une tonne de solution à 21°-22° B<sup>e</sup>, mais la méthode ne paraît pas sans danger et l'on doit protéger les opérateurs en entourant les tuyautages de grillages solides.

On doit craindre en effet une extinction de la flamme ou des rentrées d'air qui donnent lieu dans les deux cas à la formation d'un mélange détonant ( $H^2 + Cl^2$  ou  $H^2 + O^2$ ) dans le tuyautage.

Pour éviter le retour d'une onde explosive dans les conduites d'amenée on intercale au voisinage de leur extrémité un diaphragme,

formé par exemple d'une couche de sable fin. Sa capacité calorifique refroidit les gaz et empêche la propagation de l'explosion, et sa résistance à la diffusion empêche les rétrogradations de gaz.

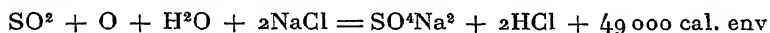
On peut d'ailleurs produire la combinaison à l'extrémité supérieure d'une couche poreuse à la base de laquelle les deux gaz sont injectés sous une pression suffisante pour refouler sans cesse l'onde explosive loin des tubes d'amenée.

---

## LE PROCÉDÉ HARGREAVES

Les frères Hargreaves et Robinson ont mis au point, il y a une cinquantaine d'années, un procédé de fabrication de sulfate de sodium à partir du sel marin et du gaz sulfureux. Cette formation catalytique simultanée d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique trouve donc naturellement sa place à la fin de ce premier volume.

La réaction est basée sur l'oxydation du gaz sulfureux par un excès d'air, catalysée par des traces d'oxyde de fer mêlées à du chlorure de sodium. Quand on opère en présence d'un léger excès de vapeur d'eau, il se forme de l'acide sulfurique qui décompose le chlorure avec production de sulfate et dégagement d'acide chlorhydrique; l'équilibre dans le gaz étant détruit par cette réaction pratiquement irréversible, l'acide sulfurique se reforme jusqu'à épuisement complet du chlorure si le catalyseur est bien réparti dans la masse. La réaction globale est exothermique et s'écrit :



Il est d'une bonne pratique de laisser toujours un petit excès (2 o/o env.) de gaz sulfureux dans les gaz de queue, pour éviter que l'appareil ne travaille en Deacon, par suite de l'oxydation de l'acide chlorhydrique.

L'influence des différents catalyseurs a été indirectement déterminée par Krutwig (<sup>2</sup>), qui a mis en évidence le rôle heureux des oxydes de fer et de cuivre, sans cependant que ce dernier s'impose comme substitut du premier : on a également signalé l'utilité probable des sels alcalino-terreux qui activent ou stabilisent l'oxyde de fer et l'on explique ainsi les résultats parfois meilleurs obtenus avec du sel marin de moins belle qualité.

Il semble en tout cas que la teneur optima en fer soit très faible, de l'ordre de 0,2 o/o. -

Pour avoir cru indispensable d'augmenter notablement cette teneur, beaucoup de fabricants de sulfate de soude Hargreaves ont fini par discrediter leur produit en verrerie. Peu à peu les appareils anglais se sont éteints, et il ne doit plus subsister en Europe qu'une seule batterie en marche, aux usines Kuhlmann de l'Estaque (près de Marseille).

Comme nous l'avons vu, la combustion de 32 grammes de soufre en anhydride sulfureux exige pour la réaction globale 18 grammes d'eau qui est apportée, soit par l'air qui alimente les fours à pyrite, soit par une conduite de vapeur qui débouche dans la conduite des gaz de la combustion.

Une tonne de pyrite à 47 o/o de soufre, donnant des gaz à 7 o/o de  $\text{SO}^2$  en volume, exige 4550 mètres cubes d'air qui fourniront 4400 mètres cubes de gaz (le tout mesuré dans les conditions normales). Suivant l'état hygrométrique, l'air apporte de 25 à 50 kilogrammes de vapeur d'eau, la pyrite, toujours humide, en donne autant. Comme on injecte généralement l'appoint théorique de vapeur d'eau nécessaire à la réaction, soit 265 kilogrammes, les gaz peuvent contenir en réalité : de  $265 + 50 = 315$  à  $265 + 100 = 365$  kilogrammes de vapeur d'eau, soit de 1,19 à 1,37 fois la quantité théorique. Il semble que la seconde valeur soit plutôt exagérée, de sorte que la surveillance de l'humidité de l'air et des pyrites devient une nécessité à laquelle on se soustrait beaucoup trop souvent. Nous verrons que la préparation du sel marin supprime tout apport d'eau de son chef.

La réaction des gaz humides sur le sel mélangé de catalyseur s'amorce dès  $350^0$ ; le dégagement de chaleur qui en résulte rend bientôt cette réaction autonome et l'on cherche à maintenir le régime vers  $540^0$ . Dans ces conditions, plus des 90 o/o du sel doivent se transformer en chlorure, et si le fer est bien réparti dans la masse, on peut atteindre 97 o/o de rendement. Les gaz sortent à 2 o/o de gaz sulfureux et à 8-10 o/o d'acide chlorhydrique en volume.

Le caractère nettement exothermique de la réaction cause parfois des emballements aboutissant à la fusion (mottage) de larges régions de la charge, mais on peut parfois les prévenir, dès qu'on les voit s'amorcer, par une rentrée d'air froid dans l'appareil en danger. Cette fusion partielle se produit dès  $640^0$ - $650^0$ , car Ruff et Plato <sup>(3)</sup> ont montré que le diagramme de fusion des binaires  $\text{NaCl} - \text{SO}^2\text{Na}^2$  présentait un point eutectique à cette température pour 32,6 o/o de sel marin.

La croûte formée autour de la zone atteinte protège le sel contre les gaz neufs et, au défournement, il faut trier les mottes pour les repasser plus tard. Outre l'aspect cristallin différent et leur compacité plus grande, les parties « mottées » sont désignées à l'ouvrier par une cristallisation en lamelles d'oligiste de l'oxyde de fer servant de catalyseur, ou simplement par une teinte générale plus rouge.

*Appareillage et mode opératoire.* — La mise en œuvre du procédé Hargreaves exige d'abord une préparation spéciale du sel marin.

Humecté d'eau contenant un peu de sulfate de fer, il est moulé mécaniquement en briquettes plates, de 3 à 4 centimètres d'épaisseur, parfois après addition d'un peu d'argile. Ces briquettes sont soigneusement séchées au four-tunnel et placées, autant que possible avant refroidissement, dans les éléments du Hargreaves.

Ce dernier appareil, dont la construction n'a guère été retouchée depuis sa création, est constitué par un énorme massif de maçonnerie en forme de tronc de pyramide surbaissée, à l'intérieur duquel sont

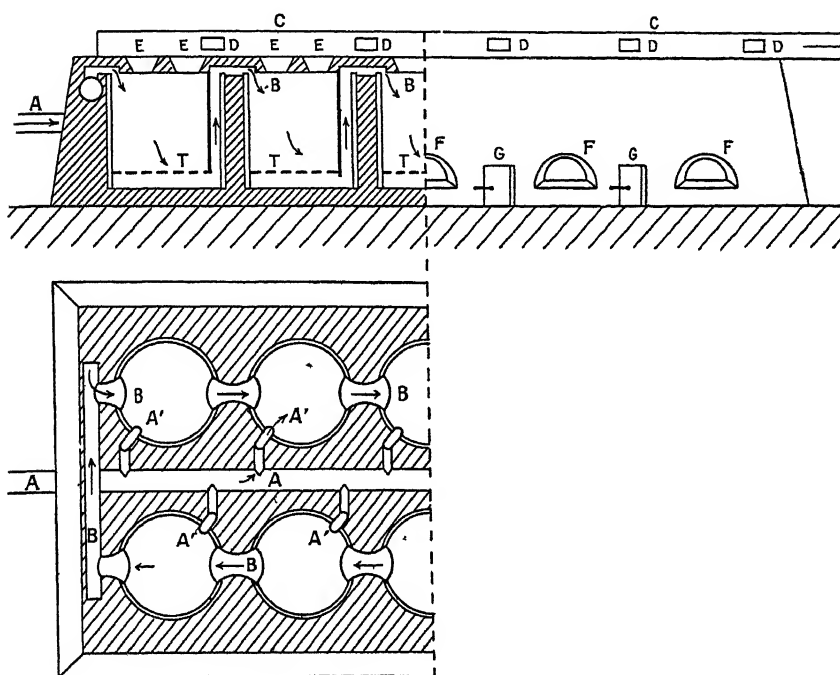


Fig. 275

ménagées des fosses cylindriques revêtues de fonte ou de réfractaires; leur profondeur varie de 4 à 5 mètres et leur diamètre de 5 à 6 mètres. Une grille de fer T, portée par des chevalets à 0 m. 50 du fond, reçoit la charge de briquettes, généralement par 50 tonnes pour chaque cylindre (fig. 275).

Les gaz circulent en série dans tous les cylindres par le jeu de conduites plongeantes B qui viennent les prendre au-dessous de la grille T pour les ramener au sommet de la charge suivante. Une canalisation générale A, reliée aux fours à pyrite amène le gaz sulfureux et un

siphon de raccord A' fait entrer ce gaz dans un des cylindres pris momentanément comme tête de série. Le gaz chlorhydrique formé, après avoir traversé toute la file des cylindres, est conduit en D par un autre siphon branché sur la dernière chambre de travail; la canalisation CC l'envoie par le jeu d'un aspirateur aux appareils d'absorption.

Chacun des cylindres est muni en son sommet d'ouvertures E pour le chargement, et à la base d'une large porte de défournement F; on lute ces ouvertures à l'argile pendant le fonctionnement. Enfin, un foyer latéral G sert à la mise en train de chaque unité.

Les cylindres étant groupés en série, par exemple dans l'ordre 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 1, le courant gazeux entre en 2, où se trouve la charge la plus ancienne, il traverse des cylindres de plus en plus récents pour sortir, presque intégralement transformé en acide chlorhydrique, par le cylindre 1 qui vient de recevoir une charge de sel marin (fig. 276).

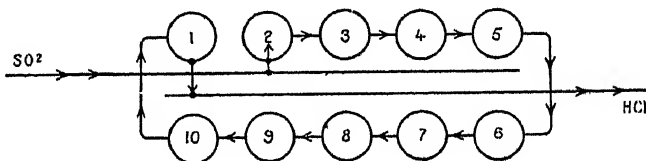


Fig. 276.

Le cylindre 1 est réchauffé pendant 4 à 5 jours par son foyer latéral de façon à faire partir la réaction; entre temps, et au bout de 2 à 3 jours, on a changé les connexions, faisant arriver les gaz en 3 pour permettre le défournement du cylindre 2 et son rechargement en sel neuf. A ce moment, on branche 1 sur 2, ce dernier sur la conduite d'acide chlorhydrique, ce qui établit la nouvelle série de cylindres 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 1, 2, le foyer du cylindre 2 est allumé, et, deux jours après, le foyer du n° 1 est éteint, la réaction ayant été déclanchée par son action.

Ainsi donc, chaque cylindre est tour à tour cylindre de queue, les gaz neufs arrivant sur ces charges presque transformées pour sortir riches en acide chlorhydrique par les charges neuves. La décomposition dure au total 20 à 25 jours, le mélange reste 15 jours au moins à la température de réaction et les cylindres sont déchargés de proche en proche tous les 2 à 3 jours.

On suit la réaction par la température du centre de la masse, qui doit être aux environs de  $540^{\circ}$  (rouge naissant); souvent, au lieu de la mesure exacte, on se contente de regarder par un tube de fer plongeant à travers la voûte et dont l'extrémité close doit être à peine visible. En

cas d'emballement de la réaction, il suffit parfois d'ouvrir le cylindre précédent de la série; tout l'appareil travaillant en dépression, l'air froid y rentre et, par la conduite B, vient refroidir le cylindre menacé.

Le procédé Hargreaves, évitant la préparation effective de l'acide sulfurique, présente cet avantage sur le travail aux fours à sulfate usuels, mais sa conduite est assez délicate et il y a souvent des surprises à l'ouverture des cylindres, son intérêt serait accru si l'on pouvaient en modifier radicalement la conception technique pour travailler sur de moins grandes masses. Mais la clientèle des verriers lui reprochera encore son sulfate trop ferrugineux bien que cette accusation soit souvent assez mal fondée et résulte plutôt de l'aspect rougeâtre dû à la présence d'oxyde de fer non combiné.

## BIBLIOGRAPHIE

- (<sup>1</sup>) LUNGE et MARMIER — *Zeit fur angewandete Chemie*, p 105 (1897).  
FALKENSTEIN. — *Zeit fur Elektrochemie*, t. LVIII, p 763 (1906), t LIX,  
p. 313 (1907) et t. LXV, p 371 (1909)  
LÉVI. — *Gazzetta chimica italiana*, p 320 (1905) et p 513 (1906)  
(<sup>2</sup>) KRUTWIG. — *Rc. trav chim des Pays-Bas*, t XVI, p 173 et t XVII,  
p. 349  
(<sup>3</sup>) RUFF et PLATO — *Ber der deutschen chemischen Gesellschaft*, t XXXVI,  
p. 2 357 (1903)



# SYNTHÈSES ET CATALYSES INDUSTRIELLES

## TABLE GÉNÉRALE

	Pages
PREMIÈRE PARTIE	
LE PROBLEME DE L'AZOTE	I
INDUSTRIE DE L'AZOTE AMMONIACAL	19
<i>Synthèse du gaz ammoniac</i>	19
Préparation de l'azote et de l'hydrogène purs par catalyse	33
Installation de gaz ammoniac synthétique d'Oppau	48
Installation américaine de la General Chemical Co	59
Procédé Claude	62
Procédés italiens : Casale et Fauser	71
<i>Préparation synthétique de l'urée</i>	73
<i>La cyanamide calcique</i>	76
Fabrication industrielle de la cyanamide calcique	84
Passage de la cyanamide à l'urée	91
Transformation de la cyanamide en gaz ammoniac	93
<i>Synthèse du gaz ammoniac par les cyanures</i>	98
Industrie des cyanures métalliques	104
<i>L'azoture d'aluminium</i>	107
<i>Dessiccation du gaz ammoniac</i>	114
INDUSTRIE DE L'ACIDE NITRIQUE	120
<i>Acide nitrique par oxydation catalytique de l'ammoniac</i>	120
Catalyse sur platine	122
Divers types de convertisseurs industriels. Ostwald, Franck, Parsons, etc.	140
Comparaison des différents types	151
<i>Absorption des gaz nitreux</i>	152
Propriétés des oxydes de l'azote	152
Coefficients d'absorption des tours	159
Installations françaises	162
Installations américaines	170
Installations allemandes	172
Tendances actuelles	176
PASCAL	29

	Pages
<i>Acide nitrique par l'arc électrique</i> . . . . .	177
Mécanisme de l'oxydation de l'azote dans l'arc . . . . .	179
<i>Les fours à arc</i> . . . . .	183
Four Birkeland et Eyde . . . . .	185
Four Panling . . . . .	187
Fours Mosciki, Kilburn-Scott . . . . .	188
Four Siebert . . . . .	190
Four Schœnherr . . . . .	191
<i>Traitement des gaz de l'arc</i> . . . . .	192
Installations norvégiennes . . . . .	192
Installations italiennes . . . . .	194
Procédé d'absorption Schlœsing . . . . .	195
Tours Mosciki . . . . .	196
Emploi des basses températures . . . . .	198
Fabrications dérivant du procédé par l'arc . . . . .	199
<i>Acide nitrique par le procédé Hauser</i> . . . . .	203
Procédé Bender . . . . .	207
<i>Situation respective des procédés de fixation de l'azote.</i>	207

## FABRICATION DE L'ACIDE NITRIQUE CONCENTRÉ

211

<i>Fabrication directe de l'acide nitrique concentré</i> . . . . .	211
Distillation sous pression réduite Appareils Valentiner . . . . .	214
Distillation sous pression voisine de la pression atmosphérique	
Procédés Skoglund, Hart, Guttman, Doulton . . . . .	221
Décomposition du nitrate par les polysulfates . . . . .	226
<i>Concentration de l'acide nitrique et dénitrification des acides résiduaires</i>	230
Propriétés des acides nitriques et sulfonitriques . . . . .	230
Méthodes de préconcentration . . . . .	244
Méthodes de concentration finale . . . . .	248
Concentration en cornue . . . . .	248
Concentration en colonne . . . . .	249
Dénitrification des acides résiduaires . . . . .	252
Bilan thermique . . . . .	256
Manutention . . . . .	257

## DEUXIÈME PARTIE

## INDUSTRIE DE L'ACIDE SULFURIQUE

261

<i>L'acide sulfurique à partir des sulfates naturels</i> . . . . .	264
<i>L'acide sulfurique à partir des bisulfates résiduaires</i> . . . . .	270
<i>Préparation de l'acide par l'intermédiaire de l'anhydride sulfureux</i> . . . . .	275
<i>Grillage des pyrites spontanément combustibles</i> . . . . .	276
Fours non mécaniques . . . . .	278
Fours mécaniques . . . . .	282

	Pages
<i>Grillage des pyrites non spontanément combustibles</i>	288
<i>Fours pour la combustion du soufre</i>	292
<i>Composition des gaz des fours, dépoussiérage</i>	294
<i>Propriétés de l'acide sulfurique et des oléums</i>	298
<i>Industrie de l'oléum</i>	305
Oxydation catalytique de l'anhydride sulfureux	305
Poisons du catalyseur	313
Catalyseurs industriels	316
<i>Fabrication de l'oléum, traitement des gaz</i>	319
Catalyse oxydante, réchauffeurs	325
Absorption de l'anhydride sulfurique	335
<i>Industrie de l'acide sulfurique ordinaire</i>	343
Procédé des chambres, mécanisme de la catalyse	344
Description du Glover	357
Description des chambres de plomb	361
Conduite des chambres	365
Modifications diverses au procédé des chambres	368
<i>Concentration de l'acide sulfurique</i>	378
Appareils Gaillard	378
Concentration par les procédés Kessler, Duron et Gilchrist	387
Concentration en cascade	394
Comparaison des procédés	397
<i>Précipitation électrique des fumées</i>	399
Description de quelques installations	413

## TROISIÈME PARTIE

## INDUSTRIE DU CHLORE ET DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE

419

<i>Préparation du chlore par le procédé Deacon</i>	419
Pratique du procédé Deacon	424
<i>Fabrication de l'acide chlorhydrique synthétique</i>	432
<i>Le procédé Hargreaves</i>	439

### ERRATA

- P. 41, ligne 8 au lieu de kg. 100, lire ky (100 n-37)  
P. 212, ligne 7 au lieu de 68,97, lire 78,18  
P. 212, ligne 8 au lieu de 70,66, lire 82,45



# TABLE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

## A

	Pages
<i>Absorbours pour l'oléum</i> . . . . .	336
<i>Absorption des gaz de l'oxydation de l'ammoniac</i> . . . . .	159
Installations françaises . . . . .	162
— américaines . . . . .	170
— allemandes . . . . .	172
Tendances modernes . . . . .	176
<i>Absorption des gaz de l'arc</i> . . . . .	192
Installations norvégiennes. . . . .	192
— italiennes . . . . .	194
Procédé Mosciki . . . . .	196
<i>Acide chlorhydrique</i> . . . . .	432
Synthèse . . . . .	432
Rôle des catalyseurs . . . . .	434
Préparation au Hargreaves . . . . .	439
<i>Acide nitrique par l'arc électrique</i> . . . . .	177
Procédé Birkeland et Eyde . . . . .	185
— Kilburn-Scott . . . . .	189
— Mosciki. . . . .	188
— Pauling . . . . .	187
— Schonherr . . . . .	191
— Siebert . . . . .	190
Préconcentration . . . . .	244
<i>Acide nitrique par oxydation de l'ammoniac</i> . . . . .	120
Catalyseurs . . . . .	122
Convertisseurs type Brunner . . . . .	143
— — d'Hœchst . . . . .	144
— — d'Oppau . . . . .	141
— — Ostwald . . . . .	147
— — Parsons . . . . .	146
Concentration finale . . . . .	248
<i>Acide nitrique par explosion.</i> . . . .	203
<i>Acide nitrique concentré du nitrate.</i> . . . .	211
Procédé Valentiner . . . . .	214
— Skoglund . . . . .	221
— Hart . . . . .	223
— Guttman . . . . .	224
— Doulton . . . . .	225

	Pages
<i>Acide nitrique.</i>	
Tensions de vapeur . . . . .	230
Température d'ébullition . . . . .	231
<i>Acides sulfonitriques.</i>	
Ébullition . . . . .	234
Chaleurs spécifiques . . . . .	241
Chaleurs de mélange . . . . .	242
Densités . . . . .	244
Attaque des métaux . . . . .	257
<i>Acide sulfurique ordinaire.</i>	
— industrie . . . . .	261
— par les sulfates naturels . . . . .	263
— par les bisulfates. . . . .	270
— par les chambres . . . . .	343
— réactions catalytiques . . . . .	344
— concentration . . . . .	378
<i>Acides sulfuriques.</i>	
— densités . . . . .	300
— ébullition. . . . .	302
— chaleur de formation . . . . .	298
— points de fusion. . . . .	301
<i>Ammoniac.</i>	
— synthèse catalytique . . . . .	19
— dessiccation . . . . .	114
— gazéification des solutions . . . . .	115
— procédé Claude . . . . .	62
— procédés Casale et Fauser . . . . .	71
— à l'usine d'Oppau. . . . .	48
— procédés américains . . . . .	59
— par la cyanamide calcique . . . . .	93
— par les cyanures . . . . .	98
<i>Azote (problème de l')</i> . . . . .	3
— préparation par liquéfaction. . . . .	33
— par voie chimique . . . . .	38
— (oxydes de l') . . . . .	152
<i>Azoture d'aluminium.</i> . . . .	107

## C

*Chambres de plomb.*

— — construction . . . . .	361
— — fonctionnement. . . . .	365
— — réactions. . . . .	344
— — modifications . . . . .	368
— — Mills Packard . . . . .	374
— — Moritz . . . . .	374

*Chambres à remplissage . . . . .* 372*Chlore (préparation du).*

— procédé Deacon, théorie. . . . .	419
— catalyseurs. . . . .	421
— appareillage . . . . .	423

	Pages
<i>Colonnes Gilchrist</i> . . . . .	371
<i>Compression des gaz</i> . . . . .	30
<i>Concentration nitrique</i>	
— en cornue . . . . .	248
— en colonne . . . . .	249
<i>Concentration sulfurique</i>	
— au Gaillard . . . . .	378
— en cascade . . . . .	394
— au Kessler . . . . .	387
— au Pauling . . . . .	397
<i>Convertisseur Pratt</i> . . . . .	371
<i>Cyanamide calcique</i> . . . . .	76
Réaction sur l'eau . . . . .	80
Fabrication . . . . .	84

## D

<i>Denitration des acides résiduaux</i> . . . . .	252
Dépoussiérage des gaz . . . . .	295

## F

<i>Fours de contact (oléum)</i> . . . . .	325
<i>Fours de grillage des pyrites</i> . . . . .	278
— non mécaniques . . . . .	278
— mécaniques . . . . .	282
— à moufle . . . . .	288

## G

<i>Gaz de grillage des pyrites</i>	
— composition . . . . .	294
— dépoussiérage . . . . .	295
— épuration . . . . .	319
— dessiccation . . . . .	319
<i>Gay-Lussac (appareil)</i>	
— construction . . . . .	363
— fonctionnement . . . . .	368
— réactions . . . . .	355

## H

<i>Hydrogène</i>	
— préparation par liquéfaction . . . . .	33
— par électrolyse . . . . .	37
— par voie chimique . . . . .	38, 44, 47

## N

<i>Nitrures, voir azotures.</i>	
Nitrate de calcium . . . . .	199
Nitrite d'ammonium . . . . .	164

## O

*Oléum.*

— industrie . . . . .	305
— catalyseurs . . . . .	306, 316
— fabrication . . . . .	319
— tensions de vapeur . . . . .	335
Oxydes de l'azote, propriétés. . . . .	152

## P

*Précipitation électrique des fumées*

Théorie . . . . .	399
Installations industrielles . . . . .	413
<i>Préconcentration nitrique.</i> . . . .	444
Procédé Rossi . . . . .	445
— norvégien . . . . .	446
— Kaltenbach. . . . .	447
<i>Pyrites, origine et traitement</i> . . . . .	476

## R

<i>Réchauffeurs</i> . . . . .	323
-------------------------------	-----

## S

<i>Soufre</i> (fours à combustion du) . . . . .	292
<i>Sulfates neutres et acides de sodium</i> . . . . .	226
<i>Sulfureux</i> (anhydride). . . . .	
Préparation . . . . .	275
Équilibre d'oxydation . . . . .	365
<i>Systèmes gazeux</i> . . . . .	
N <sup>2</sup> , H <sup>2</sup> , NH <sup>3</sup> . . . . .	19
CO, H <sup>2</sup> O, CO <sup>2</sup> , H <sup>2</sup> . . . . .	38
N <sup>2</sup> , O <sup>2</sup> , NO . . . . .	177
SO <sup>2</sup> , O <sup>2</sup> , SO <sup>3</sup> . . . . .	305
H, Cl, HCl . . . . .	432
HCl, O <sup>2</sup> , H <sup>2</sup> O, Cl <sup>2</sup> . . . . .	419
<i>Systèmes liquides-solides et liquides-gaz.</i> . . . .	
(NO <sup>3</sup> ) <sup>2</sup> Ca, NO <sup>3</sup> H, H <sup>2</sup> O . . . . .	199
SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> , SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> , H <sup>2</sup> O, etc. . . . .	216
NO <sup>3</sup> H, H <sup>2</sup> O . . . . .	231
NO <sup>3</sup> H, SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> , H <sup>2</sup> O . . . . .	234
SO <sup>4</sup> Na <sup>2</sup> , SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> , H <sup>2</sup> O. . . . .	270
SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> , H <sup>2</sup> O . . . . .	298
CO <sup>2</sup> , NH <sup>3</sup> , H <sup>2</sup> O . . . . .	263
<i>Systèmes gaz-solides.</i> . . . .	
CO <sup>2</sup> , NH <sup>3</sup> . . . . .	72
C <sup>2</sup> Ca, N <sup>2</sup> , CN <sup>2</sup> Ca . . . . .	77
CO <sup>2</sup> Na <sup>2</sup> , C, N <sup>2</sup> , CNNa, CO . . . . .	99

## T

<i>Tours</i> de Brown . . . . .	374
— de Gaillard . . . . .	376
— de Lunge . . . . .	369
— d'Opl. . . . .	376

## U

<i>Urée</i> synthétique . . . . .	73
— par la cyanamide . . . . .	91

---

# TABLE ALPHABÉTIQUE

## DES AUTEURS ET DES USINES

A	Pages
Abegg . . . . .	40
Amagat . . . . .	60
Anaconda Copper Mining . . . . .	372
Asturienne des Mines (Cie) . . . . .	338
Ayrton (Mme) . . . . .	183

B	Pages
Badische. . . . . 9, 35, 263,	327
Baeyer . . . . .	276
Baker. . . . .	153
B. A. M A G . . . . . 47,	49
Becker . . . . .	73
Beckton . . . . .	127
Bender . . . . . 12,	204
Birkeland . . . . . 11,	185
Bodenstein . . . . . 154,	306
Bosch. . . . .	48
Bracq-Laurent . . . . .	285
Bredig . . . . .	79
Brignoud . . . . .	85
Briner . . . . . 158, 179,	181
Brown . . . . .	374
Brunner. . . . . 117,	143
Bucher . . . . . 13, 100,	104

C	Pages
Carlson . . . . .	77
Casale . . . . .	71
Castner-Pfleger. . . . .	98
Cellarius . . . . .	437
Chaudron . . . . .	44
Claude . . . . . 10, 34,	62
Copper Queen . . . . .	417
Cottrell . . . . .	399
Coutagne . . . . .	111

D	Pages
Deacon . . . . . 419,	422
Decarrière . . . . .	123
Delplace . . . . .	289
Dixon . . . . .	153
Doulton . . . . .	225
Durand . . . . . 158,	179
Duron . . . . .	374
Durr . . . . .	253

E	Pages
Ero . . . . . 226,	270
Eschmann . . . . .	79
Ewan . . . . .	99
Eyde . . . . . 11,	185

F	Pages
Falkenstein (von) . . . . .	420
Fausser . . . . .	71
Fawsitt . . . . .	92
Ferguson. . . . .	100
Fischer . . . . .	180
Fichter . . . . .	73
Förster . . . . .	77
Folding . . . . .	374
Footé . . . . .	103
Fränckel . . . . .	108
Franck Caro . . . . . 12,	77
Frédet-Kulmann . . . . .	85
Fréjacques . . . . . 73,	268
Friedrich. . . . .	211

G	Pages
Gaddy . . . . .	74
Gaillard . . . . . 376,	378

	Pages		Pages
Gall . . . . .	91	L	
Garnier . . 165, 231, 241,	258	Landis. . . . .	84, 98
Gay-Lussac . . . . .	355	Lane . . . . .	46
General Chemical Co . . 10,	59	Langmuir . . . . .	179
Gilchrist . . . . .	371	Larsen . . . . .	22
Glover . . . . .	355, 357	Larson . . . . .	43
Grande Paroisse . . . . .	66	Le Blanc . . . . .	79, 177
Greenwood . . . . .	25	Le Chatelier . . . . .	9, 19
Griesheim . . . . .	435	Leduc . . . . .	31
Grillo-Schrøder . . . . .	325	Leithauser . . . . .	178
Gros . . . . .	88	Le Rossignol . . . . .	24
Grube . . . . .	91	Leverkusen . . . . .	276
Guichard . . . . .	25	Levi . . . . .	422
Guttman . . . . .	224	Lipinsky . . . . .	98
Guye . . . . .	11, 188	Lunge . . 314, 346, 349, 369,	422
H		M	
Haaber . . . . .	9, 16, 24, 40, 177	Malétra . . . . .	280
Hainsworth . . . . .	42	Mannheim . . . . .	330
Hargreaves . . . . .	419	Manning . . . . .	100
Hart . . . . .	223	Marchal (Mlle) . . . . .	275
Hausser . . . . .	12	Margueritte . . . . .	98
Heise . . . . .	103	Marnier . . . . .	422
Höchst . . . . .	144, 175	Matignon . . . . .	74, 268
Hoppe . . . . .	434	Maxted . . . . .	23, 121
I		Marseburg . . . . .	52
Isambert . . . . .	73	Messerschmidt . . . . .	46
J		Mills-Packard . . . . .	374
Jacobi . . . . .	77	Mittasch . . . . .	48
Jaubert . . . . .	44, 46	Moissan . . . . .	77
Jones . . . . .	153	Moldenhauer . . . . .	109
K		Mond . . . . .	117, 143
Kaltenbach . . . . .	247	Moritz . . . . .	282
Kameyama . . . . .	76	Mosciki . . . . .	11, 188, 196
Keppeler . . . . .	311	Muntz . . . . .	90
Kessler . . . . .	387	N	
Kilburn-Scott . . . . .	189	Naef . . . . .	349
Knapsack . . . . .	85	Napier . . . . .	99
Knietsch . . . . .	308	Natterer . . . . .	30
König . . . . .	181	Naumann . . . . .	73
Krase . . . . .	74	Naville . . . . .	181
Krutwig . . . . .	439	Négrier . . . . .	394
Kuhlmann . . . . .	19	Nernst . . . . .	21, 177, 420
Kuster . . . . .	313	Neumann . . . . .	266, 420, 434
		Nitrogen Products Co . . . . .	104
		Nitrogen Products and Car-	
		bid Co . . . . .	93, 115

	Pages		Pages
Nitrumgesellschaft. . . . .	170, 198		
Nitrures (Sté des) . . . . .	109		
Norton . . . . .	18		
Norvégienne de l'azote (Sté) . . . . .	246		
<b>O</b>		<b>S</b>	
Odda . . . . .	84	Saltville . . . . .	104
Opl . . . . .	376	Santourche . . . . .	153, 158
Oppau . . . . .	48, 141, 175, 263	Schlœsing . . . . .	195
Ostwald . . . . .	124, 133, 147	Schönherr . . . . .	11, 191
Oswald . . . . .	196	Serpek . . . . .	13, 107
		Shœld . . . . .	111, 113
		Siebert . . . . .	190
		Skoglund . . . . .	221
		Solvay . . . . .	10
		Sorel . . . . .	346, 351
		Sourdeval . . . . .	98
		Spirlet . . . . .	290
		Starke . . . . .	98
<b>P</b>		<b>T</b>	
Parsons . . . . .	146	Tamaru . . . . .	21
Pascal. 45, 99, 123, 133, 165, 226, 231, 258, . . . . .	270	Teitworth . . . . .	43
Pauling . . . . .	187, 397	Tentelew. . . . .	328
Peterkine . . . . .	153	Titus . . . . .	42
Piesteritz. . . . .	128	Toniolo . . . . .	208
Plato . . . . .	440	Torres . . . . .	264
Platon . . . . .	181	Treadwell . . . . .	420
Pohl . . . . .	306		
Pollaci . . . . .	79		
Polzenius . . . . .	77		
Pratt . . . . .	371		
		<b>U</b>	
		Uebel. . . . .	228
		Ulleru . . . . .	379, 384
		Ulpioni . . . . .	89
<b>Q</b>		<b>V</b>	
Queen'Ferry . . . . .	413	Valentiner . . . . .	214, 248
		Van Oordt . . . . .	24
		Vésuvius (four). . . . .	293
		Vignon . . . . .	102
		Vilvorde . . . . .	162
		<b>W</b>	
<b>R</b>		Warburg . . . . .	178
Rœssler and Hauslacker C <sup>o</sup> . . . . .	98	Weiser . . . . .	264
Raschig . . . . .	153	Weldon . . . . .	424
Reinhardt . . . . .	314	Wœhler . . . . .	311
Rhenania . . . . .	288	Wourtsel. . . . .	153
Rhina . . . . .	198		
Rideal . . . . .	159		
Robinson . . . . .	439		
Rossi . . . . .	245		
Ruff . . . . .	440		

